(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001年4月5日(05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/24289 A1

Masayoshi) [JP/JP]; 〒630-0243 奈良県生駒市俵口町

1863-2 Nara (JP). 松川 望 (MATSUKAWA, Nozomu) [JP/JP]; 〒631-0015 奈良県奈良市学園朝日元町一丁 目498-2 髙木マンション1-101 Nara (JP). 足立秀明

(ADACHI, Hideaki) [JP/JP]; 〒573-0171 大阪府枚方市 北山一丁目52-4 Osaka (JP). 榊間 博 (SAKAKIMA,

Hiroshi) [JP/JP]; 〒610-0352 京都府京田辺市花住坂

6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリス

(51) 国際特許分類7:

(21) 国際出願番号:

H01L 43/08, 43/12,

G11C 11/15, H01L 27/105

大字門真1006番地 Osaka (JP).

PCT/JP00/06587

(22) 国際出願日:

2000年9月25日(25.09.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/272379 JP 特願2000/66532 2000年3月10日(10.03.2000) JP

1999年9月27日(27.09.1999)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電 器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市

(81) 指定国 (国内): JP, US.

タルタワー15階 Osaka (JP).

20-19 Kyoto (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(74) 代理人: 山本秀策(YAMAMOTO, Shusaku); 〒540-

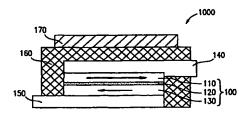
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小田川明弘 (ODA-GAWA, Akihiro) [JP/JP]; 〒631-0032 奈良県奈良市莒 蒲池北3-10-7-404 Nara (JP). 平本雅祥 (HIRAMOTO, 添付公開書類: 国際調査報告書

補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

- (54) Title: MAGNETORESISTANCE EFFECT MEMORY DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME
- (54) 発明の名称: 磁気抵抗効果記憶素子およびその製造方法



(57) Abstract: A magnetoresistance effect memory device comprising a first ferromagnetic film, a second ferromagnetic film, a first nonmagnetic film formed between the first and second ferromagnetic films, a first conductive film adapted to produce a magnetic field for reversing the magnetization of at least one of the first and second ferromagnetic films and not in electrical contact with the films, and second and third conductive films for applying current to the first and second ferromagnetic films and the first nonmagnetic film, wherein the characteristics of reverse of the magnetization of the first ferromagnetic film with respect to a magnetic filmed are different from these of the second one, and the first nonmagnetic film contains at least a nitride.

(57) 要約:

本発明の磁気抵抗効果記憶素子は、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、第1強磁性膜と第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜と、第1強磁性膜および第2強磁性膜の少なくとも一方を磁化反転させる磁界を発生し、第1強磁性膜および第2強磁性膜と電気的に接していない第1導電膜と、第1強磁性膜、第1非磁性膜および第2強磁性膜に電流を流す、第2導電膜および第3導電膜と、を備え、第1強磁性膜と第2強磁性膜とは、磁界に対する磁化反転の特性が異なり、第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含む。

明細書

磁気抵抗効果記憶素子およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、磁気抵抗効果(以下、MRと称す)を利用した素子に関し、特に、 微細な形状の磁気抵抗効果素子、磁気抵抗効果磁気ヘッド、微細な形状の磁気抵 抗効果記憶素子およびこのような磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置した高密 度磁気抵抗効果記憶デバイスに関する。

10

15

20

25

背景技術

磁気抵抗効果(MR)膜を用いた固体記憶デバイス(MRAM)は、L. J. Schweeの、Proc. INTERMAG Conf. IEEE Trans. on Magn. Kyoto(1972)405. によって提案され、記録磁界発生用の電流線であるワード線とMR膜を用いた読み出し用のセンス線より成る構成の様々なタイプのMRAMが研究されている。このような研究の例として、A. V. Pohmらの、IEEE Trans. on Magn. 28(1992)2356. が挙げられる。これらの記憶デバイスには、一般的にMR変化率が2%程度の異方性MR効果(AMR)を示すNiFe膜等が使用され、出力される信号値の向上が課題であった。

非磁性膜を介して交換結合した磁性膜より成る人工格子膜が、巨大磁気抵抗効果 (GMR) を示すことが、M. N. Baibichら、Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472. に記述されている。また、GMR膜を用いたMRAMの提案が、K. T. M. Ranmuthuら、IEEE Trans.on Magn. 29 (1993) 2593. によってなされている。しかしながら、この反強磁性交換結合をした磁性膜より成るGMR膜は、大きなMR変化

l

10

15

20

25



率を示すものの、AMR膜に比べ大きな印加磁界を必要とし、大きな情報記録および読み出し電流を必要とする問題点がある。

上記の交換結合型GMR膜に対して、非結合型GMR膜としてはスピンバルブ膜があり、反強磁性膜を用いたものが、B. Dienyら、J. Magn. Magn. Magn. Mater. 93 (1991) 101. に記述されている。また、(半)硬質磁性膜を用いたものが、H. Sakakimaら、Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L1668. に記述されている。これらは、AMR膜と同様の低磁界で、かつAMR膜より大きなMR変化率を示す。また、反強磁性膜あるいは硬質磁性膜を用いたスピンバルブ型を用いたMRAMにおいて、記憶素子が非破壊読み出し特性(NDRO)を有することを示すものが、Y. Irieら、Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L415. に記述されている。

上記のGMR膜の非磁性膜はCu等の導体膜であるが、非磁性膜に Al_2O_3 やMgO等の酸化物絶縁膜を用いたトンネル型GMR膜(TMR)の研究も盛んとなり、このTMR膜を用いたMRAMも提案されている。

GMR膜で膜面に垂直に電流を流した場合のMR効果(CPPMR)の方が膜面に平行に電流を流した場合のMR効果(CIPMR)より大きいことが知られている。また、更にTMR膜はインピーダンスが高いので、TMR膜を用いることにより大きな出力が得られることが期待される。

しかし、TMR膜におけるトンネル接合においては、素子の微細化に伴って素 子の接合インピーダンスが次第に大きくなるという問題がある。

トンネル接合で構成されるメモリセルの大きさがサブミクロン程度になってくると、接合インピーダンスが非常に高くなり、信号を読みとれなくなってしまうため、望ましい接合抵抗を提供可能なトンネル絶縁体が望まれる。

また、トンネル接合素子に於いて、トンネル接合界面での散乱が強いと好ましい素子特性が得られないことから、接合界面の状態は接合特性を大きく左右する



といえる。

5

10

15

20

25

従来のTMR膜においては、非磁性絶縁層として Al_2O_3 を用いてトンネル接合を構成するのが一般的である。このような非磁性絶縁層は、良好な絶縁特性を得るために、金属Al膜の自然酸化あるいはプラズマ酸化により作製される。

しかしながら、上記の様な作製法では、非磁性層中に金属層と絶縁層とが混在 してしまう可能性、および強磁性体層にも酸化がおよぶことにより不要な絶縁層 が生成されてしまう可能性があり、これらの欠点はトンネル特性を劣化させてし まう要因となってしまう。

また、トンネル接合素子の微細化にともなって要求されるトンネル接合素子の低抵抗化(あるいは低インピーダンス化)にとっても、非磁性絶縁層としてA $_2$ O_3 を用いたトンネル接合では、トンネル接合抵抗を1 0 Ω μ m^2 以下に作製することは大変困難である。

本発明は、上記のような課題を鑑みて成されたものであり、トンネル接合抵抗が低減され、且つ理想的なトンネル接合界面を有する磁気抵抗素子、磁気抵抗効果磁気ヘッド、磁気抵抗効果記憶素子およびこのような磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置した高密度磁気抵抗効果記憶デバイスを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の磁気抵抗効果記憶素子は、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜と、上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方を磁化反転させる磁界を発生し、上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜と電気的に接していない第1導電膜と、上記第1強磁性膜、上記第1非磁性膜および上記第2強磁性膜に電流を流す、第2導電膜および第3導電膜と、を備え、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜とは、上記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、上記第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含み、そのことにより上記目的が達成される。

15

20

25



上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方が窒化物を含んで もよい。

上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方が、FeおよびCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含んでもよい。

上記第2導電膜および第3導電膜の少なくとも一方が窒化物を含んでもよい。

上記第2導電膜および第3導電膜の少なくとも一方がTiNを含んでもよい。

上記第1非磁性膜の厚さが0.5nm~4nmであってもよい。

上記第1非磁性膜がA1Nを含んでもよい。

上記第1非磁性膜がBNを含んでもよい。

10 上記第1非磁性膜が In Nを含んでもよい。

上記第1非磁性膜は、非磁性金属を窒化させることにより形成されてもよい。 上記第1非磁性膜が酸化物を更に含んでもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、 上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより 形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の 工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれても よい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、上記第1非磁性膜の粒界部においては主としてM-Oを含んでもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、

10

15

20

25



上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれても よい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強 磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1 非磁性膜は、主としてM-Nを含み、上記第1 非磁性膜内にM-Oが分散して含まれていてもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、 上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2 の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強 磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1非磁性膜が、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含んでもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、 上記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化さ せることにより形成する第1の工程と、上記少なくとも1つのM-O膜を、酸素 雰囲気中において上記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程とを 包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれても

よい。

5

10

15

20

25

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強 磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

本発明のMRAMデバイスは、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子を複数個含み、複数の上記第1導電膜、複数の上記第2導電膜および複数の上記第3導電膜が、それぞれ所定の方向に配置される。

本発明の磁気抵抗効果記憶素子は、複数の積層構造と、上記複数の積層構造の間にそれぞれ形成された少なくとも1つの第1の非磁性膜と、上記複数の積層構造に電流を流す第1の導電膜および第2の導電膜とを備える、磁気抵抗効果記憶素子であって、上記複数の積層構造のそれぞれが、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜との間に形成された第2非磁性膜とを備え、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜とは、上記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、上記磁気抵抗効果記憶素子は、上記複数の積層構造に含まれる複数の上記第1強磁性膜および複数の上記第2強磁性膜の内の少なくとも1つを磁化反転させる磁界を発生し、上記複数の第1強磁性膜および上記複数の第2強磁性膜と電気的に接していない第3導電膜を更に備え、上記複数の積層構造に含まれる複数の上記第2非磁性膜の内の少なくとも1つが、少なくとも窒化物を含み、そのことにより上記目的が達成される。

上記複数の第1強磁性膜のそれぞれの保磁力の大きさが、互いに異なっていて もよい。

上記複数の第2強磁性膜のそれぞれの保磁力の大きさが、互いに異なっていて もよい。

上記複数の第1強磁性膜および上記複数の第2強磁性膜の内の少なくとも1つ が窒化物を含んでもよい。

上記複数の第1強磁性膜および上記複数の第2強磁性膜の内の少なくとも1つが、Fe およびCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含んでもよい。

10

15

20

25



上記第1導電膜および上記第2導電膜の少なくとも一方が窒化物を含んでもよい。

上記第1導電膜および第2導電膜の少なくとも一方がTiNを含んでもよい。

上記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、MをAl、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を上記窒化物中に含まれる酸素元素とするとき、少なくともM-N-(O)を含んでもよい。

上記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、非磁性金属を窒化させることに より形成されてもよい。

上記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、酸化物を含んでもよい。

本発明のMRAMデバイスは、上記に記載の磁気抵抗効果記憶素子を複数個含み、複数の上記第1導電膜、複数の上記第2導電膜および複数の上記第3導電膜が、それぞれ所定の方向に配置される。

本発明の磁気抵抗効果素子は、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜とを備え、上記第1強磁性膜と上記第2強磁性膜とは、上記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、上記第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含み、そのことにより上記目的が達成される。

上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方が窒化物を含んで もよい。

上記第1強磁性膜および上記第2強磁性膜の少なくとも一方が、FeおよびCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含んでもよい。

上記第1非磁性膜の厚さが0.5 nm~4 nmであってもよい。

上記第1非磁性膜がAINを含んでもよい。

上記第1非磁性膜がBNを含んでもよい。

上記第1非磁性膜がInNを含んでもよい。

上記第1非磁性膜は、MをAI、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属

10

15

20

25



元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を上記窒化物中に含まれる酸素元素とするとき、少なくともM-N-(O)を含んでもよい。

上記第1非磁性膜は、非磁性金属を窒化させることにより形成されてもよい。 上記第1非磁性膜が酸化物を更に含んでもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強 磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、上記第1非磁性膜の粒界部においては主としてM-Oを含んでもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれても よい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強 磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含する。

上記第1 非磁性膜は、主としてM-Nを含み、上記第1 非磁性膜内にM-Oが分散して含まれていてもよい。

本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上 記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより

20



形成する第1の工程と、上記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程とを包含する。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれても よい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強 磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

上記第1非磁性膜が、MをA1、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含んでもよい。

10 本発明の製造方法は、上記に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において上記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程とを包含する。

15 上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれても よい。

本発明の製造方法は、上記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、上記第2強 磁性膜を形成する第4の工程とを更に包含してもよい。

本発明の製造方法は、金属絶縁膜の製造方法であって、上記金属絶縁膜は少なくとも窒化物を含み、窒素雰囲気中において所定の金属を窒化させることにより窒化物を形成する第1の工程と、上記窒化物を、酸素雰囲気中において酸化させる第2の工程とを包含する。

上記所定の金属元素は、AI、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素であってもよい。

25 上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

10

15

20

25

本発明の製造方法は、金属絶縁膜の製造方法であって、上記金属絶縁膜は、Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含み、上記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において上記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、上記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において上記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程とを包含する。

上記所定の金属元素は、Al、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素であってもよい。

上記第1の工程と上記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれてもよい。

本発明は、非磁性絶縁層に窒素物を、あるいは磁性層も共に窒化物を用いることを特徴とし、トンネル接合抵抗が低減され、且つ理想的なトンネル接合界面を有する磁気抵抗素子、磁気抵抗効果磁気ヘッド、磁気抵抗効果記憶素子およびこのような磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置した高密度磁気抵抗効果記憶デバイスが提供される。

特に、本発明においては、非磁性絶縁層を窒化物および酸化物の組み合わせにより構成する事により、窒化物非磁性絶縁層の有する低いトンネル接合抵抗のメリットを利用できる。また、作製条件のずれによって生じやすい非磁性層の窒化の不完全な部分を酸化させ、窒化の不完全な部分を高抵抗化させることで、リーク伝導路あるいはホッピング伝導路の出現を防ぐことができる。また、窒化と酸化を複数回繰り返して非磁性絶縁層を作製することにより、トンネル特性の制御性をより向上させる事ができる。

本発明によれば、非磁性絶縁層に Al_2O_3 単体を用いたトンネル接合抵抗と同等の低い接合抵抗を、より厚い非磁性絶縁層にて実現することができる。したがってMR素子の製造が容易になり、集積性が求められる記憶素子などにおける特性均一性に優位性を発揮することができる。

10

15

20

25



図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図2Aおよび図2Bは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の 動作原理を示す図である。

図3は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図4A、図4Bおよび図4Cは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の動作原理を示す図である。

図5Aは本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスを示す上面図である。

図5Bは本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスの一部を示す斜視図である。

図5Cは本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスの一部を示す断面図である。

図 6 A は本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子を示す断面図である。

図6Bは本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスの一部を示す斜視図である。

図7は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図8A、図8B、図8Cおよび図8Dは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図9Aおよび図9Bは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の動作を示す図である。

図10Aおよび図10Bは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素 子の動作を示す図である。

図11は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の製造方法を示 すフローチャートである。

10

図12Aおよび図12Bは、本発明の実施の形態におけるMR素子部の特性を示すグラフである。

図13Aおよび図13Bは、本発明の実施の形態における窒化物膜を示す断面 図である。

図14は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の製造方法を示すフローチャートである。

図15A、図15Bおよび図15Cは、本発明の実施の形態における金属絶縁膜を示す断面図である。

図16Aおよび図16Bは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の断面図である。

図17は、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子の電流 - 電圧特性を示すグラフである。

図18Aおよび図18Bは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果記憶素 子の動作を示す図である。

15 図19Aは、本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスを示す斜視図である。

図19Bは、本発明の実施の形態におけるMRAMデバイスを示す上面図である。

図20Aは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果ヘッドを示す斜視図で 20 ある。

図20Bは、本発明の実施の形態における磁気抵抗効果ヘッドを示す断面図である。

図21Aは、本発明の実施の形態における磁気ディスク装置を示す上面図である。

25 図21Bは、本発明の実施の形態における磁気ディスク装置を示す断面図である。

10

15

20

25



発明を実施するための最良の形態

(実施の形態1)

図1に本発明の実施の形態1における磁気抵抗効果記憶素子1000の断面図を示す。

磁気抵抗効果記憶素子1000は、硬質磁性膜を用いたスピンバルブ型(以下ではHMスピンパルプ型と呼ぶ)磁気抵抗効果記憶素子である。

磁気抵抗効果記憶素子1000においては、硬質磁性膜110(第2の強磁性膜)と、非磁性絶縁膜120と、軟磁性膜130(第1の強磁性膜)とによりMR素子部100が形成される。軟磁性膜130は硬質磁性膜110よりも外部磁界に対して磁化回転し易い。MR素子部100は、センス線およびビット線を構成する導電膜140および150に接続される。また、ワード線を構成する導電膜170が絶縁膜160を介してMR素子部100上部に設けられている。

本発明の説明において、図示される各磁性膜中に示される矢印は、各磁性膜の それぞれの磁化方向の一例を示している。ただし、各磁性膜の磁化方向は、図示 される方向に限定されず、様々な実施の形態において変化し得るものであり、ま た、書き込み動作および読み出し動作において変化し得る。

磁気抵抗効果記憶素子1000においては、導電膜170(ワード線)を流れる電流によって発生する磁界により、硬質磁性膜110を磁化反転させ情報を書き込む。情報の読み出しは、硬質磁性膜110の磁化反転を起こさずに、軟磁性膜130のみを磁化反転させることにより行う。また、導電膜170のみでなく、導電膜140または150(センス線)にも電流を流して磁界を発生させても良い。この場合には、導電膜170と140(150)とにより構成されるそれぞれの配線は、直交する関係にあることが好ましい。

このような書き込みおよび読み出し動作を行うことにより、磁気抵抗効果記憶素子1000は、非破壊読み取り(NDRO)が可能となる。また、この場合、

10

15

20

25



磁化反転させるための磁界のしきい値として、硬質磁性膜110および軟磁性膜130のそれぞれの保磁力に対応する記録用しきい値Hhと読み出し用しきい値Hsの2つが必要となる。

図2Aおよび図2Bに、HMスピンパルブ型である磁気抵抗効果記憶素子1000の動作原理を示す。磁気抵抗効果記憶素子1000への信号の記録は、図2Aに示すように、導電膜170に正のパルス電流501または負のパルス電流502を流し、硬質磁性膜110のHhを越える磁界を硬質磁性膜110に印加し、硬質磁性膜110を磁化反転させ、 硬質磁性膜110の磁化方向により"1"または"0"の信号を記録することにより行われる。

記録された信号の読み出しは、導電膜140および150(図1)に定電流を流した状態で、導電膜170に弱電流パルスを流し、軟磁性膜130のHs以上、硬質磁性膜110のHh以下の磁界を発生させ、軟磁性膜130が磁化反転するか否かを判別することにより行われる。この場合、導電膜140および150を通じてモニターされたMR素子部100の抵抗値の変化により、"1"または"0"の記憶状態が識別される。

例えば、図2Aに示される"1"および"0"の記憶状態において、正のパルス電流501と同様のパルス電流を導電膜170に流した場合は、記憶状態"1"の 磁気抵抗効果記憶素子1000に対しては抵抗値の変化はなく、また、記憶状態"0" の磁気抵抗効果記憶素子1000に対しては抵抗値が増加する。そして、反対に、負のパルス電流502と同様のパルス電流を導電膜170に流した場合は、抵抗値の変化は上記と逆になる。

更に、図2Bに示すように正→負のパルスを組み合わせたパルス電流503 (ただし、パルス電流503の大きさは、硬質磁性膜110の磁化反転を起こさず、軟磁性膜130のみを磁化反転させ得るものである)を流した場合、記憶状態が"1"の 磁気抵抗効果記憶素子1000に対しては、抵抗変化は零→正となるので、変化率 (Δ R $_1$ / Δ t) は正となり、反対に記憶状態が"0"の

10

15

20

25



磁気抵抗効果記憶素子 1000 に対しては、抵抗の変化率($\Delta R_1/\Delta t$)は負になる。

上記のような動作原理で、磁気抵抗効果記憶素子1000から信号の読み出しが可能となる。磁気抵抗効果記憶素子1000のようなHMスピンバルブ型記憶素子において特徴的なことは、硬質磁性膜110の磁化状態は読み出し中は不変であるので、NDROが可能となることである。

なお、硬質磁性膜110の代わりに半硬質磁性膜が用いられても良い。

また、硬質磁性膜110および軟磁性膜130とが逆に配置されていてもよい。特に、導電膜170を用いての磁界印加を効率的に行うためには、自由層として用いる軟質磁性膜130は、導電膜170に、より近接して配置するのが好ましい。

また、本実施の形態では、定電流印加の下での抵抗値変化を電圧変化として検 出する、いわゆる定電流モードの例を示しているが、定電圧印加の下での抵抗値 変化を電流変化として検出する、いわゆる定電圧モードによる記録情報の検出を 用いても良い。

また、磁気抵抗効果記憶素子1000の構成は、磁気抵抗効果素子としても用いることができる。この場合は、磁気抵抗効果記憶素子1000の構成からなる磁気抵抗効果素子は磁気ヘッドとして用いられ得、記録媒体等から印加される磁界はMR素子部100によって感知される。また、磁気ヘッドとして用いられる場合は、導電膜170は設けられていなくても良い。

(実施の形態2)

図3に本発明の実施の形態2における磁気抵抗効果記憶素子2000の断面図を示す。実施の形態1で示した磁気抵抗効果記憶素子1000と同一の構成要素については同一の参照符号で表し、これらについての詳細な説明は省略する。

磁気抵抗効果記憶素子2000は、反強磁性膜を用いたスピンバルブ型(以下ではAFスピンバルブ型と呼ぶ)磁気抵抗効果記憶素子である。

10

15

20

25



磁気抵抗効果記憶素子2000においては、反強磁性膜180と交換結合した 強磁性膜190(第2の強磁性膜)と、非磁性絶縁膜120と、軟磁性膜130 (第1の強磁性膜)とによりMR素子部101が形成され、センス線およびビッ ト線を構成する導電膜141および150がMR素子部101に接続されている。 軟磁性膜130は強磁性膜190よりも外部磁界に対して磁化回転し易い。

強磁性膜190は、導電膜170 (ワード線)を流れる電流によって発生する 磁界では磁化反転せず、非磁性絶縁膜120を介して強磁性膜190と磁気的に 分離された軟磁性膜130のみが磁化反転する。従って情報の書き込みと読み出 しは軟磁性膜130の磁化反転によってのみ行われ、NDROは困難であるが、 磁化反転させるための磁界のしきい値は一つで、動作原理はシンプルである。

図4Aおよび図4Bに、AFスピンバルブ型記憶素子である磁気抵抗効果記憶素子2000の動作原理を示す。

磁気抵抗効果記憶素子2000において、強磁性膜190は、反強磁性膜180と交換結合して、その磁化は一方向にピン止めされている。

磁気抵抗効果記憶素子2000への信号の記録は、図4Aに示すように、導電膜170に正のパルス電流511または負のパルス電流512を流し、軟磁性膜130のHs以上の磁界を軟磁性膜130に印加し、軟磁性膜130を磁化反転させ、 軟磁性膜130の磁化方向により"1"または"0"の信号を記録することにより行われる。

記録された信号の読み出しは、導電膜141および150(図3)に定電流を流した状態で、導電膜170に正または負の弱電流パルスを流して軟磁性膜130のHs以上の磁界を発生させ、軟磁性膜130が磁化反転するか否かを判定することにより行われる。この場合、導電膜141および150を通じてモニターされたMR素子部101の抵抗値の変化により、"1"または"0"の記憶状態が識別される。

例えば、図4Bに示される"1"および"0"の記憶状態において、正のパル

10

15

20

25



ス電流 5 1 3 (ただし、パルス電流 5 1 3 の大きさは、強磁性膜 1 9 0 の磁化反転を起こさず、軟磁性膜 1 3 0 のみを磁化反転させ得るものである)を導電膜 1 7 0 に流した場合は、記憶状態 "1" の磁気抵抗効果記憶素子 2 0 0 0 に対しては抵抗値の変化はない(Δ R_2 = 0)。また、正のパルス電流 5 1 3 を導電膜 1 7 0 に流した場合、記憶状態 "0" の磁気抵抗効果記憶素子 2 0 0 0 に対しては抵抗値が変化する(Δ R_2 \neq 0)。そして、反対に負のパルス電流(図示せず)を導電膜 1 7 0 に流した場合は、抵抗値の変化は上記と逆になる。

上記のような動作原理で、磁気抵抗効果記憶素子2000からの信号の読み出しが可能となる。磁気抵抗効果記憶素子2000のようなAFスピンバルブ型記憶素子においては、信号の読み出し時に記録された信号が破壊されるので、NDROは困難である。

しかし、磁気抵抗効果記憶素子2000のようなAFスピンバルブ型記憶素子においてもNDROは可能である。具体的には、図4Cに示すように、MR素子部101の抵抗値と参照抵抗 R_1 との差 ΔR_3 を検出する方法により信号を読み出せば、導電膜170にパルス電流を流すことなく、記憶状態"1"または"0"を読み出すことができる。この場合は、信号の読み出し時に記録された信号が破壊されないので、NDROが可能である。このとき用いる参照抵抗 R_1 の抵抗値は、比較するMR素子部の抵抗値変化の範囲内の値であることが好ましく、磁気抵抗効果記憶素子が集積される場合は、磁気抵抗効果記憶素子の一つを参照抵抗 R_1 として用いることが好ましい。

なお、反強磁性膜180の代わりに磁化回転抑制層が用いられても良い。

また、強磁性膜190と反強磁性膜180とを組み合わせた積層構造と、軟磁性膜130とが逆に配置されていてもよい。

また、実施の形態1と同様に、磁気抵抗効果記憶素子2000の構成は、磁気抵抗効果素子としても用いることができる。

実施の形態1および本実施の形態で示された硬質磁性膜110(図1)および

10

15

20

25



また、更に非磁性層120には窒化物の絶縁体を用いることが好ましい。このとき、界面性を良好にするためには、硬質磁性膜110および強磁性膜190もCo、Feまたは<math>Co-Feの窒化物であることが、より好ましい。

また、更に、XMnSb(XはNi、Pt、Pd、Cuのうちの少なくとも一つから選ばれるのが好ましい。)は、高い磁性分極率を有するため、MR素子を構成した際、大きなMR比が得られる。

硬質磁性膜 1 1 0 および強磁性膜 1 9 0 として用いられる酸化物磁性膜としては、 MFe_2O_4 (Mは Fe_r Co_r Ni から選ばれる 1 種もしくは 2 種以上の元素)が好ましい。これらは比較的高温まで強磁性を示し、Fe-rich に比べ Co_r Ni-rich は極めて抵抗値が高い。また、Co-rich は磁気異方性が大きいという特性があるので、これらの組成比の調整により所望の特性の硬質磁性膜 1 1 0 および強磁性膜 1 9 0 が得られる。

なお、軟質磁性膜130の全体の膜厚は1nm以上10nm以下が好ましい。 膜厚が厚いとシャント効果でMR比が低下するが、薄すぎると軟磁性特性が劣化 する。より望ましくは2nm以上7nm以下がよい。

更に、強磁性膜 190 に接する反強磁性膜 180 として用いられる磁化回転抑制層としては、金属層として不規則合金系の Ir-Mn, Rh-Mn, Ru-Mn, Cr-Pt-Mn等があり、磁界中で成膜することにより強磁性膜 190 と交換結合させることができ、工程が簡便となる利点がある。一方、規則合金系の Ni-Mn, Pt-(Pd)-Mn等は規則化のための熱処理が必要であるが、

20

25



熱的安定性に優れており、特にPt-Mnが好ましい。また酸化物膜としては、 $a-Fe_2O_3$ やNiO、あるいは LTO_3 (LはCeを除く希土類元素を示し、TはFe、Cr、Mn、Coを示す。)を用いることが好ましい。導電率の低いこのような材料を用いる場合には、図 3に示すように導体 1 4 1 は、強磁性膜 1 9 0 と直接コンタクトが取れるように配するのが好ましい。

実施の形態 1 および本実施の形態で示された軟質磁性膜 1 3 0 は、磁気抵抗効果素子の自由層にあたる。軟質磁性膜 1 3 0 として、C o またはC o -F e N i -F e N e N i -F e N e N i -F e N

Ni Co Fe

 $0.6 \le x \le 0.9$

 $0 \le y \le 0.4$

 $0 \le z \le 0$. 3

の原子組成比のNi-richの軟磁性膜、もしくは、

15 $Ni_x \cdot Co_y \cdot Fe_z \cdot$

 $0 \le x' \le 0.4$

 $0.2 \le v' \le 0.95$

 $0 \le z' \le 0.5$

のCo-rich膜を用いるのが望ましい。

これらの組成膜はセンサーやMRヘッド用として要求される低磁歪特性(1×10^{-5})を有する。

(実施の形態3)

図5A、図5Bおよび図5Cに本発明の実施の形態3におけるMRAMデバイス3000を示す。図5Aは、MRAMデバイス3000の上面図であり、図5Bは、MRAMデバイス3000の一部分を示す斜視図である。実施の形態1および2で示した磁気抵抗効果記憶素子1000および2000と同一の構成要素

10

15

20

25



については同一の参照符号で表し、これらについての詳細な説明は省略する。ここでは、MR素子部100(101)は、角柱形状にて表しているが、実施の形態に応じて円柱状(または楕円柱状)、円すい台形状または角すい台形状にて実現され得る。またMR素子部100(101)における面内形状は、形状異方性をつける上で、平面方向の幅を W_1 、長さを L_1 として表すと、 L_1 > W_1 にて実現されることが好ましい。

また、導電膜170によるMR素子部100(101)への効率的な磁界印加を実現させるための、より好ましい導電膜170の断面形状を図5Cに示す。図5Cにおける角度hおよびh'(導電膜170の角型形状の内の少なくとも1つの角における角度を表す)が鋭角であることが好ましい。導電膜170の断面形状において、角度hおよびh'は、MR素子部100(101)と対向する一辺と成される内角である。

導電膜170の断面形状を図5 Cに示されるような形状とすることは、導電膜170を一様に流れる電流において、MR素子部100(101)に近接する部分に流れる電流分を実効的に増加させることができるので、効果的にMR素子部100(101)に磁界印加が行える上で好ましい。このような形状は、MRAMデバイス3000の微細化に伴って、導電膜170の断面形状のアスペクト比(幅/厚み)が低下する際には特に好ましい。

この様に磁界印加を効率良く行う場合には、MR素子部100(101)内の自由層は、導電膜170に、より近接するように配置するのが好ましい。この様な配置にすることにより、直交して配置された導電膜170とセンス線150にての合成磁界を用いる際にも、MRAMデバイスとしてのMR素子選択の動作マージンが取りやすく好ましい。このことは、導電膜170にて発生させる磁界とセンス線150にて発生させる磁界とか動作点にて1対1となることが最も磁化回転のための磁界が少なくて済むことに依っている。

MRAMデバイス3000は、実施の形態1および2で示した磁気抵抗効果記

10

15

20

25



憶素子1000または2000を行列状に配置することにより構成される。磁気 抵抗効果記憶素子1000および2000は共に、上述のCPPMR素子である。

図5AおよびBに示すように、CPPMR素子を用いたMRAMにおいては、 各磁気抵抗効果記憶素子は互いに並列につながれるため、磁気抵抗効果記憶素子 の個数Nが増加してもS/N比はほとんど低下しない。

図6Aに、本発明の実施の形態の他の局面として、磁気抵抗効果記憶素子10 01の断面図を示す。

磁気抵抗効果記憶素子1001においては、硬質磁性膜111と、非磁性導電膜121と、軟磁性膜131とによりMR素子部102が形成されている。MR素子部102は、センス線およびピット線を構成する導電膜142および143に接合される。また、ワード線を構成する導電膜171が絶縁膜161を介してMR素子部102上部に設けられている。このような図6Aに示される構成の磁気抵抗効果記憶素子1001は、CIPMR素子である。

図6Bに示すように、CIPMR素子型の磁気抵抗効果記憶素子1001を行列状に配置してMRAMデバイス3001が構成される。このとき、各磁気抵抗効果記憶素子は互いに直列につながれることとなる。このように、各磁気抵抗効果記憶素子が互いに直列につながれた場合、磁気抵抗効果記憶素子の個数Nが多くなると、一個の素子が示すMR比は同じでも、MRAM全体としてのS/N比は低下すると考えられる。

なお、図示される本発明の実施の形態全体の大部分において、MR素子部がセンス線およびワード線等の配線部よりも大きく表記されている。図5および図6においてもそのように表記されている。しかし、これは本発明の実施の形態を分かり易く説明するためのもので、MR素子部と配線部との大小関係は、上記に限定されない。また、MR素子部に効率的な磁界印加を行うには、配線部がMR素子部を覆うような大小関係であることが好ましい。

上述のMRAMデバイス3000および3001は磁気を活用する記憶素子で

10

15

20

25

あるので、電荷の蓄積を活用する半導体記憶素子のDRAMとは異なり不揮発性である。また、半導体のフラッシュ型記憶素子とは異なり、書き込み/読み出し回数が原理的には無制限であり、且つ、書き込み/消去時間もnsのオーダーで早いのが特徴である。

1つの磁気抵抗効果記憶素子についての動作原理については、実施の形態1および2で既に述べたとおりである。ところで、実際にMRAMデバイスを構成する場合は、図5A、図5Bおよび図6Bに示したように、これら磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置する必要がある。その場合は、ワード線が行列状に配置され、各ワード線の交差点に隣接してMR素子部が設けられる。なお、図5A、図5Bおよび図6Bに示されるワード線(導電膜170または171)は、図1、図3および図6Aとの対比のため、行または列の一方向にしか記載されていない。行列状に配置されたワード線については、後述の実施の形態において更に詳しく述べる。

このとき選択された(N、M)番地のMR素子部に隣接して交差する2本のワード線によって発生した磁界が、そのMR素子部に印加される。また、このとき、2本のワード線の内の1本をセンス線(またはビット線)で代用させてもよい。

図1に示される磁気抵抗効果記憶素子1000を用いてMRAMデバイスを構成する場合は、上記2本のワード線による合成磁界が、硬質磁性膜のアステロイド型曲線にて表されるスウィッチング磁界の値を越えれば情報の書き込みがなされる。また、その磁界の値を越えずに、軟磁性膜のスウィッチング磁界の値を越えれば情報の非破壊読み出しが所望の記憶素子について行われる。

また、図3に示される磁気抵抗効果記憶素子2000の場合も、合成磁界で軟磁性膜を磁化反転させて情報を書き込む点では基本的には同様である。また、これらの記憶素子の情報の読み出しに関しては、(N、M)番地の素子に隣接する2本のワード線(あるいはワード線とセンス線)に電流パルスを流し、同じく(N、M)番地の素子に接続されたセンス線およびピット線を通じてモニターさ

10

15

20

25



れた抵抗変化により、(N、M)番地の素子部の情報を読み出すことが可能である。

また、実施の形態2の図4Cで説明したように、MR素子部の抵抗値と参照抵抗との比較を行えば、(N、M)番地のMR素子部の情報の読み出しをNDROとすることが可能である。

さらに、ワード線群とセンス線群に、トランジスタのようなスウィッチング素子をそれぞれ配置し、番地指定の信号により、N行とM列のワード線とN行M列のセンス線(ビット線)を選択して、(N、M)番地の記憶素子を選択することができる。

また、他経路を介した信号パルスの流入や信号パルスの高速化に伴う高調波成分の逆戻りを防止し、信号パルスを効率よく伝送するために、各記憶素子に整流作用を有する非線形且つ非対称な電気特性を有する素子または半導体材料を配することが望ましい。非線形且つ非対称な電気特性を有する素子としては、例えばダイオードおよびトランジスタが挙げられる。なかでも高速なパルス応答に対応するために、これらのトランジスタとしてMOS型トランジスタを用いることが好ましい。それにより、行列状に配置された磁気抵抗効果記憶素子の選択性が向上する。

この場合、図7に示される磁気抵抗効果記憶素子3100のように、MR素子部100と直列に、整流作用を有する非線形且つ非対称な電気特性を有する素子(以下非線形素子と称す)70を配することが望ましい。図7ではMR素子部100の下部に非線形素子70を配しているが、もちろん上部に配しても構わない。このような非線形素子70として、金属(M)-絶縁体(I)-半導体(S)のM-I-S接合構造の素子、あるいは、P型半導体-N型半導体のP-N接合や、P型半導体-絶縁体(I)-N型半導体のP-I-N接合等により構成される素子が好ましい。

また、一般にMR素子の特性には熱処理温度依存性があり、一部の材料におい

10

15

20

25

ては、約400℃以上においてはMR特性が得られにくくなることが知られている。そこで、本発明においては、MR素子部100の成膜後に非線形素子70を作製する場合においては、非線形素子70の材料としてa-Si(アモルファスシリコン)等の約300℃以下で作製可能な材料を用いるのが好ましい。

また、記憶素子の高密度化に伴って、ワード線によって発生させる磁界の、選択するMR素子部以外の場所への漏れ磁界の問題が大きくなってくる。これら漏れ磁界による選択されたMR素子部以外への干渉効果を低減させるために、(N、M)番地に対して磁界を発生する1組のワード線のみに電流パルスを流すだけでなく、その両端あるいは隣り合う少なくとも1本あるいは1組以上のワード線にも電流パルスを流し、発生する漏れ磁界を打ち消して、その影響を低減させることが好ましい。

また、本発明の磁気抵抗効果ヘッドは、図20Aおよび図20Bに示されるように構成される。また、図21Aおよび図21Bは、本発明の磁気抵抗効果ヘッド(記録再生分離型ヘッドで有り得る)を備えたハードディスク装置を示す。磁気抵抗効果素子シールド層602および603(図20A)で挟まれた部分が再生ヘッドとして働き、コイル607を挟む記録磁極605および606の部分が記録ヘッドとして働くように構成されている。本発明によれば、磁気抵抗効果素子のMR特性の向上によって、高性能かつ高密度記録に対応した磁気抵抗効果ヘッドを提供することができる。磁気抵抗効果ヘッドの更に詳しい説明については後述の本発明の実施の形態14において述べる。

(実施の形態4)

図8A~図8Dに、本発明の実施の形態4における磁気抵抗効果記憶素子4000の断面図を示す。

磁気抵抗効果記憶素子4000においては、MR素子部200が、硬質磁性膜112、113および114と、軟磁性膜132、133および134と、非磁性絶縁膜122、123および124と、非磁性膜222および223とにより

10

15

20

25



形成される。また、ワード線を構成する導電膜172が絶縁膜162を介してM R素子部200上部に設けられている。

MR素子部200は、軟磁性膜/非磁性絶縁膜/硬質磁性膜というパターンからなる構造を非磁性膜を介して複数回積層した構造となっている。磁気抵抗効果 記憶素子4000においては、積層数は3回となっている。なお、積層数は任意 の回数が設定される。

磁気抵抗効果記憶素子4000の積層数は3回であり、図8A~図8Dに示されるように、MR素子部200の磁化方向パターンは4パターンあるので、1つの磁気抵抗効果記憶素子4000に4つの値("0"、"1"、"2"および"3")を記憶させることができる。

磁気抵抗効果記憶素子4000においては、導電膜172を流れるパルス電流521、522および523によって発生する磁界により、硬質磁性膜112、113および114を磁化反転させ、信号を書き込む。本実施の形態では、硬質磁性膜112の保磁力が一番小さく、硬質磁性膜114の保磁力が一番大きい。このとき、導電膜172を流れるパルス電流の大きさを調整することにより、硬質磁性膜112、113および114の内の磁化反転させる硬質磁性膜を選択することができる。図8A~図8Dに示される本実施の形態では、図8Aから図8Dに移るに連れて、導電膜172を流れるパルス電流の値が順に大きくなってい

WO 01/24289

5

10

15

20

25

る。図8Aにおいて導電膜172を流れるパルス電流520の値は、図8Bにおけるパルス電流521の値よりも更に小さい。図8Aでは何れの硬質磁性膜も磁化反転せず、図8Dでは全ての硬質磁性膜が磁化反転している。

読み出しは、上述のように、MR素子部 200 の抵抗値と参照抵抗R₂との差 ΔR_4 を検出する方法を用いて信号を読み出す。

また、読み出しにおいては、導電膜172に電流を流し、MR素子部200の 抵抗値の変化を読み出すことにより行っても良い。この場合、MR素子部200 の抵抗値の変化は、例えば参照抵抗R₂の抵抗値との比較により検出され得る。

また、全ての硬質磁性膜の磁化方向を固定し、本発明の実施の形態2で示したように、軟磁性膜のみを磁化反転させて信号を記憶させても良い。

(実施の形態5)

本発明の実施の形態5として、実施の形態1で示した磁気抵抗効果記憶素子1000の作製方法を示す。

図1を参照して、スパッタリングのターゲットとしてNi $_{0.68}$ Co $_{0.2}$ Fe $_{0.12}$ (軟質磁性膜 1 3 0 用)、A 1 (非磁性絶縁膜 1 2 0 用)、Co $_{0.75}$ P t $_{0.25}$ (硬質磁性膜 1 1 0 用)を用い(組成は全て原子比)、多元スパッタ装置により基板(図示せず)上に、図1に示されたようなサンドイッチタイプのMR素子部 1 0 0を作製した。MR素子部 1 0 0の基本構成は、CoNiFe(15)/A l N (1) / CoPt (10)である(このような構成要素の説明において、

10

15

20



カッコ内は厚さ (nm) を表し、"/"は、各構成物質同士の組み合わせを表す)。なお各膜厚はシャッターで制御した。

非磁性絶縁膜 1 2 0 として用いられる窒化物 NMである A 1 N は、($N_2 +$ (A r))雰囲気中で A 1 をスパッタ成膜することにより作製した。

硬質磁性膜 1100CoP t を着磁し、素子のMR特性を室温、印加磁界 100Oeで測定したところ、MR比は 26%であった。Hcで表されるMRが生じる磁界幅は 5Oe~100Oeであった。このときのトンネル接合面積は、およそ 1平方マイクロメートルであった。このときのトンネル接合のインピーダンスは約 25Ω であった。さらに、トンネル接合のインピーダンスは成膜条件を変更することにより、数 Ω から数百 Ω の範囲で制御可能なことがわかった。上記のようにして作製されたMR素子部 100を用いて、図 1に示したような磁気抵抗効果記憶素子 1000を作製した。センス線およびピット線用の導電膜 1401 および 1501 には 1501 には 1502 には 1503 には 1504 には 1505 には 1506 には 1506 には 1507 には 1508 には 1509 に対し 15

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子1000の動作を以下のように確認した。

まず、図9Aに示すようなパルス電流531を導電膜170(ワード線)に流して硬質磁性膜110を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜170に、図9B上側のグラフに示すようなパルス電流532を流し、導電膜140および150(センス線およびピット線)を通じて測定した記憶素子の電圧変化($\Delta R_5/\Delta$ t)をモニターした。電圧変化($\Delta R_5/\Delta$ t)の結果は、図9Bの下側のグラフに示すように記憶情報に応じたパルス533が検出され、所望の磁気抵抗効果記憶素子1000が実現できたことが分かった。

25 (実施の形態 6)

本発明の実施の形態6として、実施の形態2で示した磁気抵抗効果記憶素子2

10

15

20

25



000の作製方法を示す。

上述の実施の形態5と同様の方法で、図3に示すような磁気抵抗効果記憶素子2000を作製した。

ターゲットに $Ni_{0.1}Fe_{2.9}O_4$ (軟質磁性膜 130 用)、A!(非磁性絶縁膜 120 用)、 $Ni_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (強磁性膜 190 用)、IrMn(反強磁性膜 180 としての磁化回転抑制層用)を用いて、

Ni_{0.1}Fe_{2.9}O₄ (15) / AlN(1.2) / Ni_{0.2}Fe_{2.8}O₄ (5) / IrMn(25) の基本構成部分を持つMR素子部101を作製した。なお、AlNは上述の実施の形態5で示した方法を用いて作製した。

MR素子部101のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、MR比はおよそ24%であった。このときのトンネル接合面積は、およそ1平方マイクロメートルであった。

導電膜 141 および 150 には Au を用い、導電膜 170 には Au C r を用いた。 MR 素子部 101 と導電膜 170 との絶縁には SiO_2 を用いている。なお、本実施の形態では絶縁に SiO_2 を用いたが、 CaF_2 または Al_2O_3 も用いられ得、あるいは Si_3N_4 が用いられても良い。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子2000の動作を以下のように確認した。

まず、図10Aに示すようなパルス電流541を導電膜170に流して軟質磁性膜130を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜170に、図10B上側のグラフに示すようなパルス電流542を流し、導電膜141および150を通じて測定した記憶素子の電圧変化(Δ V $_1$)をモニターした。電圧変化(Δ V $_1$)の結果は、図10B下側のグラフに示すように、記憶情報に応じた電圧変化543として検出でき、所望の磁気抵抗効果記憶素子2000が実現できたことが分かった。

(実施の形態7)

WO 01/24289

5

10

15

20

25



本発明の実施の形態7として、実施の形態2で示した磁気抵抗効果記憶素子2000の作製方法を示す。

上述の実施の形態6と同様の方法で、図3に示すような磁気抵抗効果記憶素子2000を作製した。

ターゲットにNi_{0.8}Fe_{0.2} (軟質磁性膜130用)、Al (非磁性絶縁膜120用)、Co_{0.75}Fe_{0.25} (強磁性膜190用)、IrMn (反強磁性膜180としての磁化回転抑制層用)を用いて、

 $Ni_{0.8}Fe_{0.2}$ (10) / AIN(d) / $Co_{0.75}Fe_{0.25}$ (5) / IrMn (20) の基本構成部分を持つMR素子部101を作製した。なお、AINは上述の実施の形態5で示した方法を用いて作製した。

図11に、本実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子2000の作製方法のフローチャートを示す。本実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子2000の作製方法では、軟質磁性膜130が形成され(S11)、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより非磁性絶縁膜120が形成される(S12)。さらに、非磁性絶縁膜120を、酸素雰囲気中で酸化させ(S13)、必要に応じてこれらの窒化工程と酸化工程とを複数回繰り返す(S14)。さらに、強磁性膜190および反強磁性膜180が形成され(S15)、センス線およびビット線(導電膜141および150)およびワード線(導電膜170)がそれぞれ形成される(S16)。なお、これらの各構成要素の作製される順番は、実施の形態に応じて任意に入れ替わる。例えば、軟質磁性膜130の形成より前に強磁性膜190および反強磁性膜180が形成されてもよい。また、センス線またはビット線(導電膜141または150)は軟質磁性膜130の形成より前に形成され得る。

作製されたMR素子部1010MR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、図12Aに示すような振る舞いを示した。図12Aおよび図12Bにおいて、 R_0 は非磁性絶縁膜120の膜厚 d_1 が1.2nmにおける規格化界

10

15

20

25



面抵抗値 $[\Omega \mu m^2]$ を示す。 \blacksquare は非磁性絶縁膜 120の比抵抗 (R/R_0) を、 \Box はMR比 (%) を示す。

図12Aより、本実施の形態により、制御性良く非磁性絶縁膜120を作製し、所望の磁気抵抗効果記憶素子2000が実現できることが分かった。また、非磁性絶縁膜120の薄い場合には、リーク伝導路の出現と考えられる比抵抗の振る舞いが見られる。そこで、実施の形態5で示した方法で作製した非磁性絶縁膜120(すなわち窒化物膜)に対して、さらに酸素雰囲気中で熱処理を加える(S13)ことにより、図12Bに示すような非磁性絶縁膜120の特性変化が得られた。このことにより、非磁性絶縁膜120を所望の特性を有するように作製することができた。膜厚dが1nmを越える場合には、本実施の形態で示すA1Nの成膜とその後の酸化工程とを交互に複数回繰り返して非磁性絶縁膜120を作製する(S14)ことにより、特性の再現性や一様性が向上することが分かった。従って、本実施の形態の非磁性絶縁膜120の作製方法に依れば、窒化物非磁性膜を用いたトンネル接合を簡便かつ特性良く提供することができる。

また、このような窒化物非磁性絶縁膜の作製方法は、MR素子の絶縁膜の作製方法としてのみ適用されるのみならず、絶縁膜を備える任意の半導体素子の作製方法として用いることが出来る。

このような特性の向上は、図13Aに示すような窒化物膜400に含まれ、主として粒界部分に現れやすい絶縁性の不完全な部分405を酸化させ、酸化物部分415とすることによって窒化物膜410全体の絶縁性を向上させることができるためである。

あるいは、図13Bに示すような窒化物膜420に分散して含まれる、窒化の不完全な部分425が存在する場合、それらを経由してホッピング的に伝導するリーク路が出現する。この場合、窒化の不完全な部分425を酸化させ、酸化物部分435とすることによって窒化物膜430全体の絶縁性を向上させることができる。

10

15

20

25



(実施の形態8)

本発明の実施の形態8として、実施の形態2で示した磁気抵抗効果記憶素子2000の作製方法を示す。

上述の実施の形態6と同様の方法で、図3に示すような磁気抵抗効果記憶素子2000を作製した。

ターゲットにNi $_{0.8}$ Fe $_{0.2}$ (軟質磁性膜130用)、Al(非磁性絶縁膜120用)、Co $_{0.75}$ Fe $_{0.25}$ (強磁性膜190用)、PtMn(反強磁性膜180としての磁化回転抑制層用)を用いて、

 $Ni_{0.8}Fe_{0.2}$ (10) / (Al-N(d) / Al-O(D)) n/Co $0.75Fe_{0.25}$ (5) / Pt Mn (20) の基本構成部分を持つMR素子部 101を作製した。ここで、dは窒化物膜の厚み、Dは酸化物膜の厚み、nは窒化物膜および酸化物膜の積層回数を示す。

図14に、本実施の形態における磁気抵抗効果記憶素子2000の作製方法のフローチャートを示す。本実施の形態では、トンネル接合抵抗特性の更なる制御性の向上を目指すため、上記の構成でMR素子部101を作製した。軟質磁性膜130を形成(S21)し、非磁性絶縁膜120として図15Aに示すような窒化物膜441を実施の形態5の方法でまず作製し(S22)、次いで、窒化物膜441上に酸化物膜442としてA1-Oを成膜させた(S23)。この場合、酸化物膜442はA1をスパッタ成膜した後に真空槽内自然酸化を行って作製し

10

15

20

25

れてもよい。



た。この方法が最も制御性が良かったが、A1 金属のプラズマ酸化による方法あるいはA1 ${}_2$ 0 ${}_3$ 体を直接積層する方法によっても、もちろん酸化物膜 44 2は作製可能である。

本実施の形態において、非磁性絶縁膜120を1nm以上の厚みに設定した場合には、nが2以上の回数として窒化物膜441および酸化物膜442を多数回積層して非磁性絶縁膜120を作製した(S24)。この場合、dの値を0.3~1 nm、Dの値を0.2~0.5として非磁性絶縁膜120の作製を行った。次に、強磁性膜190および反強磁性膜180を形成し(S25)、センス線およびピット線(導電膜141および150)およびワード線(導電膜170)をそれぞれ形成した(S26)。なお、これらの各構成要素の作製される順番は、実施の形態に応じて任意に入れ替わる。例えば、軟質磁性膜130の形成より前に強磁性膜190および反強磁性膜180が形成されてもよい。また、ピット線またはセンス線(導電膜141または150)は軟質磁性膜130の形成より前に形成され得る。また、窒化物膜441の形成より前に酸化物膜442が形成さ

非磁性絶縁膜120の上面および下面の両表面は、図15Aにおいては酸化物膜442および窒化物膜441にて構成されている。図3を参照して、このとき、非磁性絶縁膜120の上下に配する軟質磁性膜130および強磁性膜190の何れか一方が窒化物である場合には、窒化物である方に窒化物膜441を配する方が清浄な接合界面が得られる上で好ましい。また、非磁性絶縁膜の上下に配する軟質磁性膜130および強磁性膜190がいずれも窒化物である場合には、図15Bに示すように非磁性絶縁膜120を構成するのが好ましい。また、図15Cに示すように、多数回の積層構造にて非磁性絶縁膜120を作製する場合にも、上下に配する軟質磁性膜130および強磁性膜190の種類に応じて非磁性絶縁膜120の両表面に位置する膜の種類を選択するのが好ましい。

(実施の形態9)

10

15

20

25



本発明の実施の形態9として、実施の形態3で示した磁気抵抗効果記憶素子3 100を基本とした磁気抵抗効果記憶素子3101の作製方法を示す。

図7を参照して、非線形素子70として、基板上にP-I-N型接合の薄膜を作製した。P-I-N薄膜の作製は約180~約260℃で行った(典型的には約220℃)。P層、I 層、N 層の厚さは、それぞれ、30~50 nm、300~400 nm、30~50 nmで作製し、素子形状に加工を行った。作製された非線形素子70上に、上述の実施の形態5と同様の方法で、MR 素子部100 を作製し、図7に示すような磁気抵抗効果記憶素子3100 を作製した。

ターゲットにNi_{0.1}Fe_{2.9}O₄(軟質磁性膜130用)、Al(非磁性絶縁膜120用)、Fe₁₆N₂(強磁性膜110用)を用いて、

 $Ni_{0.1}Fe_{2.9}O_4$ (15) /AIN (1.2) / $Fe_{16}N_2$ (10) の基本構成部分を持つMR素子部100を作製した。なお、AINは上述の実施の形態5で示した方法を用いて作製した。

なお、 $AlN \ge Fe_{16}N_2 \ge o$ 界面を観察したところ、界面状態は大変に平滑で、良好な界面性を実現していることがわかった。このことは、 $AlN \ge Fe_16N_2$ の両者が窒化物同士であり、接合の相性が良いことを反映したものであるといえる。

磁気抵抗効果記憶素子3100を基本として、図16Aに示すように作製された磁気抵抗効果記憶素子3101を作製した。

図16Aに示す磁気抵抗効果記憶素子3101おいては、基板10上に、MR素子部100と非線形素子70とが形成されている。非線形素子70はP層11、I層12およびN層13によって構成されている。さらに、磁気抵抗効果記憶素子3101は、MR素子部100と非線形素子70とを電気的に接続するためおよびそれらと外部とを電気的に接続するために、導電膜140、150および151とコンタクト層15とを備えている。さらに磁気抵抗効果記憶素子3101は、絶縁層14を備えている。

15

20

25



作製された図16Aに示されるような磁気抵抗効果記憶素子3101のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、MR比はおよそ28%であった。このときのトンネル接合面積はおよそ1平方マイクロメートルであり、トンネル接合インピーダンスは約 20Ω であった。

また、導電膜 140、 150 および 151 には Au を用い、導電膜 170 には Au C r を用いた。 MR 素子部 100 と導電膜 170 との絶縁にはプラズマ CV D 法により作製した SiO_2 あるいは Si_3N_4 を用いた。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子3101の動作を以下のように確認した。

まず、図9Aに示すようなパルス電流531を導電膜170(ワード線)に流して硬質磁性膜110を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜170に、図9B上側のグラフに示すようなパルス電流532を流し、導電膜140および150(センス線およびピット線)を通じて測定した記憶素子の電圧変化($\Delta R_5/\Delta$ t)をモニターした。電圧変化($\Delta R_5/\Delta$ t)の結果は、図9Bの下側のグラフに示すように記憶情報に応じたパルス533が検出され、非磁性膜に絶縁体を用いた所望の磁気抵抗効果記憶素子3101が実現できたことが分かった。

また、非線形素子70としては、後述の実施の形態10で説明するM-I-S型接合の非線形素子が用いられてもよい。非線形素子70としては、非線形性の電流-電圧特性を示す任意の素子が用いられ得る。また、MR素子部100の代わりにMR素子部101(図3)が配置されてもよい。

なお、本実施の形態では、強磁性膜 1 1 0 を構成する窒化物として $Fe_{16}N_2$ を用いたが、 FeN_x $(0.1 \le x \le 0.5)$ 、あるいは $FeMN_y$ $(0.5 \le y \le 1.0)$ (ただし、ここでのMはTa、AI、Ni、Pt およびCoの何れか示す。)を用いても、所望の素子動作が確認された。また、非磁性絶縁膜 1 2 0 を構成する窒化物としてAI N を用いたが、その他の窒化物についても、同様の特性が確認されている。それらの結果について、表I にまとめて記載する。

15

20

25



表 1

非磁性絶縁	層厚	素子面積	素子抵抗 [O	磁気抵抗変化率
膜 NM	[nm]	$[\mu m^2]$	hm]	[%]
BN	3	0.64	1 3 6	2 3
InN	3	0.64	104	2 1
AIN	1. 5	0.64	9 0	2 9
A1N (O)	1. 5	0.64	165	3 2
*			_	
A I N/B	2	0.64	180	3 5
N(O)**				

(尚、MR素子部はNi_{0.81}Fe_{0.19}(25)/ Co_{0.5}Fe_{0.5}(4)/ NM/ Fe₁₆N₂ (5)/ IrMn (25) にて形成した。)

- * (O) は窒化後酸化処理の意
- **/は積層体の意

(実施の形態10)

本発明の実施の形態10として、実施の形態3で示した磁気抵抗効果記憶素子3100(図7)を基本とした磁気抵抗効果記憶素子3102の作製方法を示す。 上述の実施の形態9と同様の方法で、図16Bに示すような磁気抵抗効果記憶素子3102を作製した。

ターゲットに $Fe_{16}N_2$ (軟質磁性膜 130 用)、Al(非磁性絶縁膜 120 用)、 $Fe_{16}N_2$ (強磁性膜 190 用)、IrMn(反強磁性膜 180 としての磁化回転抑制層用)を用いて、

 $Fe_{16}N_2$ (10) /AIN(1.8) / $Fe_{16}N_2$ (5) /IrMn (25) の基本構成部分を持つMR素子部101を作製した。

なお、 $A \mid N$ は $E \mid C \mid R$ (電子サイクロトロン共鳴)を用いたプラズマ窒化により作製した。更に、 $C \mid R$ に $C \mid R$

10

15

20

25



S型接合の非線形素子 71 を作製した。 Si 膜(S 層) 18 、絶縁膜(I 層) 1 7 は、それぞれ、約 50 n m、約 100 ~約 200 n mの厚さで作製した。 金属膜 (M層) 16 はセンス線(またはピット線)として用いられる。 非線形素子 1 の作製は約 180 ℃ ~約 260 ℃ の温度範囲で行った(典型的には約 220 0 ℃)。

なお、A1 NとFe₁₆ N₂との界面を観察したところ、界面状態は大変に平滑で、良好な界面性を実現していることがわかった。このことは、A1 NとFe₁ $_{6}$ N₂とが窒化物同士であり、接合の相性が良いことを反映したものであるといえる。

作製された磁気抵抗効果記憶素子3102のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、MR比はおよそ38%であった。このときのトンネル接合面積はおよそ5平方マイクロメートルであり、トンネル接合インピーダンスは約20Ωであった。このような高いMR特性は非線形素子71作製時の熱処理が、影響しているものと考えられる。得られた磁気抵抗効果記憶素子3102の電流一電圧特性は、図17に示すような非対称性を有しており、磁気抵抗効果記憶素子3102の電流印加に対する電流一電圧特性の変化に方向性を付けられたことが確認された。

また、導電膜 150 として TiN を用いた。 TiN は $Fe_{16}N_2$ と相性が良くコンタクト性が良いので、 Au よりも比抵抗が高いものの、 Au を用いるよりも接触抵抗を約 20 %低減することができた。 導電膜 170 には Au C r を用いた。 MR素子部 101 および非線形素子 71 と導電膜 170 との絶縁にはプラズマ C V D 法により作製した SiO_2 を用いた。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子3102の動作を以下のように確認した。

まず、図10Aに示すようなパルス電流541を導電膜170に流して軟質磁性膜130を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜170に、図10B上側の

10

15

20

25



グラフに示すようなパルス電流 542 を流し、金属膜 16 および導電膜 150 を通じて測定した記憶素子の電圧変化(ΔV_1)をモニターした。電圧変化(ΔV_1)の結果は、図 10 B下側のグラフに示すように、記憶情報に応じた電圧変化 543 として検出でき、所望の磁気抵抗効果記憶素子 3102 が実現できたことが分かった。

なお、本実施の形態では、強磁性体としてFeの窒化物を用いたが、Coの窒化物を用いても同様に所望の動作得られることが確認された。

(実施の形態11)

本発明の実施の形態11として、実施の形態4で示した磁気抵抗効果記憶素子4000の作製方法を示す。

作製したMR素子部200は、 Ni_{0.68}Co_{0.2}Fe_{0.12} (10) / AlN (1.5) / Co (15) / AlN (15) / Ni_{0.68}Co_{0.2}Fe_{0.12} (10) / AlN (1.5) / Co_{0.5}Fe_{0.5} (15) / AlN (15) / Ni_{0.68}Co_{0.2}Fe_{0.12} (10) / AlN (1.5) / Co_{0.5}Fe_{0.5} (15) / AlN (1.5) / Ni_{0.68}Co_{0.2}Fe_{0.12} (10) / AlN (1.5) / Co_{0.9}Fe_{0.1} (15) の構成で、3接合アレイを形成している。なお、AlNは上述の実施の形態5の方法で作製した。MR素子部200のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、アレイとしてのMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、アレイとしてのMR比はおよそ28%であった。このときのトンネル接合面積は、およそ2平方マ

10

15

20

25



イクロメートルであった。

センス線およびビット線として用いられる導電膜(実施の形態1の導電膜140および150と同様の導電膜、図8A~図8Dにおいて図示せず)にはAuを用い、ワード線として用いられる導電膜172にはAuCrを用いた。MR素子部200と導電膜172との絶縁にはSiO2を用いている。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子4000の動作を以下のように確認した。

まず、図18Aに示すように、導電膜172にパルス電流551を流して硬質磁性膜112、113および114を一方向に磁化した。次に、図18Bの上側のグラフに示すような立ち上がり方に傾斜の有るパルス電流552によって、それぞれの硬質磁性膜112、113および114の磁化方向を順番に反転させ、センス線およびビット線を通じて電圧 V_2 の変化をモニターした。その結果、図18Bの下側のグラフに示すような記憶情報に応じた電圧変化553が検出され、磁気抵抗効果記憶素子4000に多値が記録されたことが確認された。

本発明の磁気抵抗効果記憶素子4000においては、適当なバイアスを印加することによる多値記録を行うことが出来る。また、定バイアス下における電圧V。の変化に応じて記録情報を検出することが出来る。

(実施の形態12)

図15Aおよび図15Bに、本発明の実施の形態12としてMRAMデバイス 5000を示す。

MRAMデバイス5000が備える一つ一つの磁気抵抗効果素子として、実施の形態10で示した磁気抵抗効果記憶素子3102(図16B)を用いた。

上述の実施の形態10と同様の方法で、図16Bに示すような磁気抵抗効果記憶素子3102を作製した。

ターゲットにNi_{0.1}Fe_{2.9}O₄(軟質磁性膜130用)、Al(非磁性絶縁膜120用)、Fe₁₆N₂(強磁性膜190用)、IrMn(反強磁性膜18

10

15

20

25



0としての磁化回転抑制層用)を用いて、

Ni_{0.1}Fe_{2.9}O₄ (5)/AlN(1.2)/ Fe₁₆N₂ (10)/ IrMn(20) の基本構成部分を持つMR素子部101を作製した。

なお、AlNは実施の形態5に示した方法により作製した。本実施の形態では 更に、このMR素子部101上にAlを用いてコンタクト層19を成膜し、コンタクト層19上にa-Siを用いてP-I-N型接合の非線形素子71を作製した。本実施の形態では図16Bに示される非線形素子71のSi膜(S層)18の代わりにP層を、金属膜(M層)16の代わりにN層を形成した。

非線形素子 7 1 の作製は約 1 8 0 ~約 2 6 0 ℃で行った(典型的には約 2 2 0 ℃)。 P層、 I 層、 N層の厚さは、それぞれ、約 1 0 0 ~約 2 0 0 n m、約 1 0 0 ~約 2 0 0 n m、約 5 0 n m として作製した。

なお、 $AlN \ge Fe_{16}N_2 \ge o$ 界面を観察したところ、界面状態は大変に平滑で、良好な界面性を実現していることがわかった。このことは、 $AlN \ge Fe_16N_2 \ge i$ が窒化物同士であり、接合の相性が良いことを反映したものであるといえる。

作製された磁気抵抗効果記憶素子3102のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、MR比はおよそ33%であった。このときのトンネル接合面積はおよそ2平方マイクロメートルであり、トンネル接合インピーダンスは約100Ωであった。このような高いMR特性は非線形素子71作製時の熱処理が、影響しているものと考えられる。得られた磁気抵抗効果記憶素子3102の電流電圧特性は、図17に示すような非対称性を有しており、磁気抵抗効果記憶素子3102の電流印加に対する電流電圧特性の変化に方向性を付けられたことが確認された。

本実施の形態におけるMRAMデバイス5000は、上記のようにして作製された複数の磁気抵抗効果記憶素子3102が256×256の行列状に配置されることにより構成されている。

10

15

20

25



MRAMデバイス5000においては、非線形素子71のN層と電気的に接続されるセンス(またはビット)線である導電膜145としてはAuを用い、導電膜170としてはAuCrを用い、MR素子部101と導電膜170との絶縁にはSiO。を用いている。

導電膜145および150(ビット線およびセンス線)、導電膜170(ワード線)は、図19Aに示すように行列状に配置されている。図19Aにおいて、導電膜170はMR素子部101の側面に配置されているが、これは、MRAMデバイス5000の図示による説明を容易にするために、便宜上、導電膜170をMR素子部101の側面に配置した状態を示している。本実施の形態で用いられるMRAMデバイス5000は、図19Bに示すように、導電膜145と導電膜170とがMR素子部101に対して同一方向に配置される。なお、本発明においては、図19Aに示すような、導電膜170がMR素子部101の側面に配置されるMRAMデバイスも構成され得る。また、導電膜150と導電膜170とがMR素子部101に対して同一方向に配置されてもよい。

また、アドレス指定用のスイッチ部401および411と、信号検出部402 および412が、図19Bに示すように配置されている。スイッチ部401および411により任意の導電膜145、150および170が選択される。また、信号検出部402および412によって、各導電膜の電流値または電圧値が検出される。

MR素子部101への記憶の書き込みについては、電流パルスを行要素と列要素の導電膜150および170にそれぞれに流し、発生する合成の磁界によって、特定のMR素子部101に対してのみ磁化状態を変化させることにより行われる。本実施の形態では、導電膜150(ビット線またはセンス線)は、ワード線としての機能も果たしている。

任意の記憶状態にあるMRAMデバイス6000に対する読み出し動作を以下のように確認した。

10

15

25



スイッチ部401および411により、特定の導電膜145、150および170が選択される。そして、選択された各導電膜に対応するMR素子部101の抵抗値をモニターした。そして、実施の形態2で示した読み出し方法と同様に、モニターされた上記対応するMR素子101の抵抗値と参照抵抗との差分値を差分回路(図示せず、好ましくは信号検出部402および412に内蔵される)を通じてモニターし、差分値に応じて記憶状態を読み出すことができた。

なお、このとき、MR素子101の記憶状態は保存されていることから、読み出し動作がNDRO動作であることが確認された。

これらの結果によって、本発明のMRAMデバイス5000が実現できたことが分かった。

また、本実施の形態では、図16Bに示すように構成された磁気抵抗効果記憶素子3102を示したが、非線形素子71を図16Aに示される非線形素子70のように形成、配置し、その後、MR素子部101を図16Aに示される非線形素子MR素子部100のように形成しても、本発明の所望の磁気抵抗効果素子およびMRAMデバイスを作製することが出来る。また、非線形素子71としては、実施の形態10で示したようなM-I-S型接合の非線形素子が用いられてもよい。非線形素子71としては、非線形性の電流-電圧特性を示す任意の素子が用いられ得る。また、MR素子部101の代わりにMR素子部100(図1)が配置されてもよい。

20 (実施の形態13)

本発明の実施の形態13として、実施の形態1で示した磁気抵抗効果記憶素子 1000の作製方法を示す。

上述の実施の形態5と同様の方法で、図1に示すような磁気抵抗効果記憶素子1000を作製した。

図1を参照して、スパッタリングのターゲットとして $Co_{0.2}Ni_{0.68}Fe_{0.12}$ (軟質磁性膜 130 用)、A 」(非磁性絶縁膜 120 用)、 $Co_{0.9}Fe_{0.12}$

15

20

25



(硬質磁性膜 $1\ 1\ 0$ 用)、 $Co_{0.75}Pt_{0.25}$ (硬質磁性膜 $1\ 1\ 0$ 用)を用い、多元スパッタ装置により基板(図示せず)上に、図 1 に示されるMR素子部 $1\ 0$ のを作製した。MR素子部 $1\ 0$ のの基本構成は、CoNiFe($1\ 5$)/AlN(1)/CoFe(5)/CoPt($2\ 5$) である。

本実施の形態では、硬質磁性膜110は、CoFe/CoPtの2層から構成されている。

上記のようなMR素子部100の作製方法として、まず、熱酸化処理を施した Si基板上にCoNiFe を堆積させた。次に、非磁性絶縁膜120として、 (N_2+Ar) 雰囲気中においTAl をスパッタ成膜することにより作製した。 次に、非磁性絶縁膜120中のマイクロショートを生じさせるリーク部分を完全 に絶縁体にするために、真空槽内の酸素雰囲気中で非磁性絶縁膜120に対し自然酸化処理を施した。このような窒化処理および酸化処理をそれぞれ2回ずつ繰り返し、厚さが約1nmの非磁性絶縁膜120を形成した。このような処理を適当に制御することにより、良好なトンネル特性が得ることが出来た。次に、非磁性絶縁膜120上にCoFe およびCoPt を堆積させた。

作製されたMR素子部1000COP t を着磁させ、素子のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、MR比は31%であった。これは窒化処理および酸化処理を1回ずつ行った非磁性絶縁膜120を備える同様の構成のMR素子よりも高いMR比であった。Hcとして表されるMRが生じる磁界幅は5 Oe \sim 100 Oeであった。このときのトンネル接合面積は、およそ2平方マイクロメートルであった。このときのトンネル接合のインピーダンスは約35 Ω であった。さらに、トンネル接合のインピーダンスは成膜条件を変更することにより、数 Ω から数百 Ω の範囲で制御可能なことがわかった。

本実施の形態のように、非磁性絶縁膜120に対して上記のように窒化処理および酸化処理を繰り返し行うことで、トンネル接合作製の歩留まりが向上し、本発明の作製方法がトンネル接合を用いた素子の製造に効果的であることが分かっ



た。

10

15

20

25

上記のようにして作製されたMR素子部100を用いて、図1に示したような磁気抵抗効果記憶素子1000を作製した。センス線およびピット線用の導電膜140および150にはPtまたはAuを用い、ワード線用の導電膜170にはAl、AuCr、Ti/AuまたはCu/Taを用いた。MR素子部100と導電膜170との絶縁にはCaF₂、SiO₂を用いた。

上記のような方法で作製された磁気抵抗効果記憶素子1000の動作を以下のように確認した。

まず、図9Aに示すようなパルス電流531を導電膜170(ワード線)に流して硬質磁性膜110を一方向に磁化した。次に、やはり導電膜170に、図9B上側のグラフに示すようなパルス電流532を流し、導電膜140および150(センス線およびピット線)を通じて測定した記憶素子の電圧変化($\Delta R_{5}/\Delta$ t)をモニターした。電圧変化($\Delta R_{5}/\Delta$ t)の結果は、図9Bの下側のグラフに示すように記憶情報に応じたパルス533が検出され、所望の磁気抵抗効果記憶素子1000が実現できたことが分かった。

(実施の形態14)

本発明の実施の形態14として、実施の形態3で示した磁気抵抗効果ヘッド6000の作製方法を示す。

上述の実施の形態5と同様の方法で、図20Aおよび図20Bに示すような磁気抵抗効果ヘッド6000を作製した。図20Aは、磁気抵抗効果ヘッド600 0の斜視図、図20Bはその断面図を示している。

スパッタリングのターゲットとしてNi_{0.81}Fe_{0.19}、Ni_{0.68}Co_{0.2}Fe_{0.12} (軟質磁性膜130用)、Al (非磁性絶縁膜120用)、Co_{0.75}Fe_{0.25} (強磁性膜190用)、IrMn (反強磁性膜180としての磁化回転抑制層用)を用い、NiFe (20) / CoNiFe (8) / AlN (0.6) / CoFe (6) / IrMn (25) 基本構成からなるMR素子部101を作



製した。

10

15

20

25

非磁性絶縁膜120として、、 (N_2+A_T) 雰囲気中においてA1をスパッタ 成膜することにより作製した。作製されたMR素子部101のMR特性を室温、印加磁界100 Oeで測定したところ、MR比はおよそ25%であった。このときのトンネル接合面積はおよそ3平方マイクロメートルであり、トンネル接合インピーダンスは約100であった。

このようなMR素子部101を備える磁気抵抗効果ヘッド6000を作製した。図20Aおよび図20Bを参照して、磁気抵抗効果ヘッド6000は、A12O3・TiCを主成分とする焼結体から成るスライダ用の基板601と、シールド層602および603と、NiFe合金から成る記録磁極605および606と、Cuから成るコイル607と、A12O3から成る各構成要素間のギャップ層608とを備える。シールド層602および603の膜厚はそれぞれ1 μ mである。また、記録磁極605、606の膜厚はそれぞれ3 μ mである。A12O3から成るギャップ層608の膜厚は、シールド層602および603とMR素子部101との間で0、1 μ mであり、記録磁極605および606間では0、2 μ mである。導電膜150と記録磁極605の間隔は約4 μ mである。コイル607の膜厚は3 μ mである。

MR素子部101はシールド層602および603内に配置されており、ヘッド表面604に直接露出しない構成となっている。

バイアス電流は導電膜141および150を通じてMR素子部101に印加される。非磁性絶縁膜120を挟むように位置する軟質磁性膜130および強磁性膜190は、互いの磁化方向が直交する方向にそれぞれ磁化方向が向くように設定されており、再生信号に応じた磁化方向の変位を感度良く読みとることができた。

また、図21Aおよび図21Bに示すように、上記の磁気抵抗効果ヘッド6000を備えた磁気ディスク装置7000を作製した。図21Aは、磁気ディスク

10

15

20

25



装置7000の上面図を、図21Bは磁気ディスク装置7000の断面図を示している。

磁気記録媒体701はCo-Ni-Pt-Ta系合金から成る。磁気抵抗効果 ヘッド6000は、磁気ヘッド支持部702により支持され、磁気ヘッド駆動部 703により駆動される。磁気抵抗効果ヘッド6000のトラック幅は 5μ mと した。上記のような構成を磁気ディスク装置7000は、図21Bに示すように 複数個備える。

本発明の磁気抵抗効果ヘッド7000は、従来のCIPMR素子であるGMR型磁気抵抗効果ヘッドよりも抵抗変化率が高い。従って、磁気抵抗効果ヘッド6000は再生出力が高く、再生用磁気ヘッドとして大変有効である。同時に磁気ヘッドの低インピーダンス化を実現することが出来た。作製した磁気ディスク装置7000から、磁気記録媒体701に記録された情報に応じた電圧変化が良好に検出でき、本発明の磁気抵抗効果ヘッド6000が実現できたことが分かった。

なお、本発明の全ての実施の形態で示したMR素子部100、101、102 および200は、本実施の形態と同様に、磁気抵抗効果ヘッドとして用いること が出来る。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、非磁性膜として窒化物の絶縁膜を用いることによって、トンネル特性が良好な磁気抵抗効果記憶素子および磁気抵抗効果型ペッドを作製することが可能となる。さらに、強磁性体も窒化物で構成することによりトンネル接合界面が良好となり、より好ましい。

さらに、本発明の磁気抵抗効果記憶素子および磁気抵抗効果型ヘッドおよびそれらの製造方法によれば、トンネル接合のインピーダンスを低く抑えることができるため、非常に微細なパターンにおいても磁気抵抗効果記憶素子および磁気抵抗効果型ヘッドを構成することができる。

10

15

本発明は、非磁性絶縁膜に窒素物を、あるいは磁性膜も共に窒化物を用いることを特徴とし、トンネル接合抵抗が低減され、且つ理想的なトンネル接合界面を有する磁気抵抗素子、磁気抵抗効果磁気ヘッド、磁気抵抗効果記憶素子およびこのような磁気抵抗効果記憶素子を行列状に配置した高密度磁気抵抗効果記憶デバイスが提供される。

特に、本発明においては、非磁性絶縁膜を窒化物および酸化物の組み合わせにより構成する事により、窒化物非磁性絶縁膜の有する低いトンネル接合抵抗のメリットを利用できる。また、作製条件のずれによって生じやすい非磁性膜の窒化の不完全な部分を酸化させ、窒化の不完全な部分を高抵抗化させることで、リーク伝導路あるいはホッピング伝導路の出現を防ぐことができる。また、窒化と酸化を複数回繰り返して非磁性絶縁膜を作製することにより、トンネル特性の制御性をより向上させる事ができる。

本発明によれば、非磁性絶縁膜にAl₂O₃単体を用いたトンネル接合抵抗と同等の低い接合抵抗を、より厚い非磁性絶縁膜にて実現することができる。したがってMR素子の製造が容易になり、集積性が求められる記憶素子などにおける特性均一性に優位性を発揮することができる。



請求の範囲

1. 第1強磁性膜と、

第2強磁性膜と、・

前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜と、

前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方を磁化反転させる 磁界を発生し、前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜と電気的に接していな い第1導電膜と、

前記第1強磁性膜、前記第1非磁性膜および前記第2強磁性膜に電流を流す、 第2導電膜および第3導電膜と、

を備え、

前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜とは、前記磁界に対する磁化反転の特性 が異なり、

前記第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含む、磁気抵抗効果記憶素子。

15

10

- 2. 前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方が窒化物を含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 3. 前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方が、Feおよ びCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含む、請求の範囲2に記載 の磁気抵抗効果記憶素子。
 - 4. 前記第2導電膜および第3導電膜の少なくとも一方が窒化物を含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 25
- 5. 前記第2導電膜および第3導電膜の少なくとも一方がTiNを含む、請求



の範囲4に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

- 6. 前記第1非磁性膜の厚さが0.5 nm~4 nmである、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 7. 前記第1非磁性膜がAlNを含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 8. 前記第1非磁性膜がBNを含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶 10 素子。
 - 9. 前記第1非磁性膜が In Nを含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 10. 前記第1非磁性膜は、MをA1、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を前記窒化物中に含まれる酸素元素とするとき、少なくともM-N-(O)を含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 20 11. 前記第1非磁性膜は、非磁性金属を窒化させることにより形成される、 請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
 - 12. 前記第1非磁性膜が酸化物を更に含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
 - 13. 請求の範囲12に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、



前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることにより形成する第1の工程と、

前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、

を包含する、磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

5

15

- 14. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲13に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。
- 15. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、
- 10 前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、

を更に包含する、請求の範囲13に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

- 16. 前記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、前記第1非磁性膜の粒界部においては主としてM-Oを含む、請求の範囲10に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 17. 請求の範囲16に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、 前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることに より形成する第1の工程と、
- 20 前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、 を包含する、磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。
 - 18. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲17に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

25

19. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、



前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、

を更に包含する、請求の範囲17に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

- 20. 前記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、前記第1非磁性膜内にM-Oが分散して含まれている、請求の範囲10に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 21. 請求の範囲20に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、 前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることに より形成する第1の工程と、
- 10 前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、 を包含する、磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。
 - 22. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲21に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

23. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、

前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、

を更に包含する、請求の範囲 2 1 に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

- 24. 前記第1非磁性膜が、MをA1、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含む、請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 25 25. 請求の範囲24に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法であって、 前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化



させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程と、

を包含する、磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

5

15

25

- 26. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲25に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。
- 27. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、
- 10 前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、

を更に包含する、請求の範囲25に記載の磁気抵抗効果記憶素子の製造方法。

- 28. 請求の範囲1に記載の磁気抵抗効果記憶素子を複数個含み、複数の前記第1導電膜、複数の前記第2導電膜および複数の前記第3導電膜が、それぞれ所定の方向に配置される、MRAMデバイス。
- 29. 複数の積層構造と、

前記複数の積層構造の間にそれぞれ形成された少なくとも1つの第1の非磁性 膜と、

20 前記複数の積層構造に電流を流す第1の導電膜および第2の導電膜と、

を備える、磁気抵抗効果記憶素子であって、

前記複数の積層構造のそれぞれが、第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、前記第 1強磁性膜と前記第2強磁性膜との間に形成された第2非磁性膜とを備え、

前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜とは、前記磁界に対する磁化反転の特性 が異なり、

前記磁気抵抗効果記憶素子は、

10

20



前記複数の積層構造に含まれる複数の前記第1強磁性膜および複数の前記第2 強磁性膜の内の少なくとも1つを磁化反転させる磁界を発生し、前記複数の第1 強磁性膜および前記複数の第2強磁性膜と電気的に接していない第3導電膜を更 に備え、

前記複数の積層構造に含まれる複数の前記第2非磁性膜の内の少なくとも1つ が、少なくとも窒化物を含む、磁気抵抗効果記憶素子。

- 30. 前記複数の第1強磁性膜のそれぞれの保磁力の大きさが、互いに異なっている、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 31. 前記複数の第2強磁性膜のそれぞれの保磁力の大きさが、互いに異なっている、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 32. 前記複数の第1強磁性膜および前記複数の第2強磁性膜の内の少なくと 15 も1つが窒化物を含む、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
 - 33. 前記複数の第1強磁性膜および前記複数の第2強磁性膜の内の少なくとも1つが、FeおよびCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含む、請求の範囲32に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
 - 34. 前記第1導電膜および前記第2導電膜の少なくとも一方が窒化物を含む、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 35. 前記第1導電膜および第2導電膜の少なくとも一方がTiNを含む、請求の範囲34に記載の磁気抵抗効果記憶素子。



36. 前記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、MをA1、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を前記窒化物中に含まれる酸素元素とするとき、少なくともM-N-(O)を含む、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。

5

- 37. 前記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、非磁性金属を窒化させることにより形成される、請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
- 38. 前記複数の第2非磁性膜の少なくとも1つは、酸化物を含む、請求の範 10 囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子。
 - 39. 請求の範囲29に記載の磁気抵抗効果記憶素子を複数個含み、複数の前 記第1導電膜、複数の前記第2導電膜および複数の前記第3導電膜が、それぞれ 所定の方向に配置される、MRAMデバイス。

15

25

40. 第1強磁性膜と、

第2強磁性膜と、

前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜との間に形成された第1非磁性膜と、 を備え、

20 前記第1強磁性膜と前記第2強磁性膜とは、前記磁界に対する磁化反転の特性が異なり、

前記第1非磁性膜が少なくとも窒化物を含む、磁気抵抗効果素子。

41. 前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方が窒化物を含む、請求の範囲40に記載の磁気抵抗効果素子。



- 42. 前記第1強磁性膜および前記第2強磁性膜の少なくとも一方が、Fe およびCoの内の少なくとも1つを主成分とする窒化物を含む、請求の範囲41に記載の磁気抵抗効果素子。
- 5 43. 前記第1非磁性膜の厚さが0.5nm~4nmである、請求の範囲40 に記載の磁気抵抗効果素子。
 - 44. 前記第1非磁性膜がA1Nを含む、請求の範囲40に記載の磁気抵抗効果素子。
 - 45. 前記第1非磁性膜がBNを含む、請求の範囲40に記載の磁気抵抗効果素子。
- 46. 前記第1非磁性膜がInNを含む、請求の範囲40に記載の磁気抵抗効 15 果素子。
 - 47. 前記第1非磁性膜は、MをA1、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、(O)を前記室化物中に含まれる酸素元素とするとき、少なくともM-N-(O)を含む、請求の範囲40に記載の磁気抵抗効果素子。
 - 48. 前記第1非磁性膜は、非磁性金属を窒化させることにより形成される、請求の範囲40に記載の磁気抵抗効果素子。
- 25 49. 前記第1非磁性膜が酸化物を更に含む、請求の範囲40に記載の磁気抵 抗効果記憶素子。

10



50. 請求の範囲49に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、 前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において非磁性金属を窒化させることによ り形成する第1の工程と、

前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、 を包含する、磁気抵抗効果素子の製造方法。

- 51. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲50に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。
- 52. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、 前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、 を更に包含する、請求の範囲50に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。
- 15 53. 前記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、前記第1非磁性膜の粒界 部においては主としてM-Oを含む、請求の範囲47に記載の磁気抵抗効果素子。
- 54. 請求の範囲53に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、 前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることに 20 より形成する第1の工程と、

前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、 を包含する、磁気抵抗効果素子の製造方法。

55. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲54に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。



56. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、

前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、

を更に包含する、請求の範囲54に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

- 5 57. 前記第1非磁性膜は、主としてM-Nを含み、前記第1非磁性膜内にM-Oが分散して含まれている、請求の範囲47に記載の磁気抵抗効果素子。
 - 58. 請求の範囲 57 に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、 前記第1非磁性膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることに より形成する第1の工程と、

前記第1非磁性膜を、酸素雰囲気中で酸化させる第2の工程と、 を包含する、磁気抵抗効果素子の製造方法。

- 59. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲58に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。
 - 60. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、

前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、

を更に包含する、請求の範囲58に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

20

10

15

61. 前記第1非磁性膜が、MをAI、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、<math>Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つの<math>M-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含む、請求の範囲40に記載の磁気抵抗効果素子。

25

62. 請求の範囲61に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法であって、



前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程と、

- 5 を包含する、磁気抵抗効果素子の製造方法。
 - 63. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲62に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。
- 10 64. 前記第1強磁性膜を形成する第3の工程と、 前記第2強磁性膜を形成する第4の工程と、 を更に包含する、請求の範囲62に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。
 - 65. 金属絶縁膜の製造方法であって、
- 15 前記金属絶縁膜は少なくとも窒化物を含み、

窒素雰囲気中において所定の金属を窒化させることにより窒化物を形成する第 1の工程と、

前記室化物を、酸素雰囲気中において酸化させる第2の工程と、

を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

- 66. 前記所定の金属元素は、Al、BおよびInの内の少なくとも1種類の 金属元素である、請求の範囲65に記載の金属絶縁膜の製造方法。
- 67. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲65に記載の金属絶縁膜の製造方法。



68. 金属絶縁膜の製造方法であって、

前記金属絶縁膜は、Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含み、前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程と、を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

- 10 69. 前記所定の金属元素は、A1、BおよびInの内の少なくとも1種類の 金属元素である、請求の範囲68に記載の金属絶縁膜の製造方法。
 - 70. 前記第1の工程と前記第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲68に記載の金属絶縁膜の製造方法。

15

15

20

25

補正書の請求の範囲

[2001年3月19日(19.03.01)国際事務局受理:新しい請求の範囲71-76 が加えられた;他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

,68. 金属絶縁膜の製造方法であって、

前配金属絶縁膜は、Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含み、前配少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前配金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-O膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化させることにより形成する第2の工程と、

を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

- 10 69. 前記所定の金属元素は、A1、BおよびInの内の少なくとも1種類の 金属元素である、請求の範囲68に記載の金属絶縁膜の製造方法。
 - 70. 前記第1の工程と前配第2の工程の内の少なくとも一方が複数回行なわれる、請求の範囲68に配載の金属絶縁膜の製造方法。

71. (追加) 金属絶縁膜であって、

Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、主としてM-Nを含み、前記金属絶縁膜の粒界部においては主としてM-Oを含む金属 絶縁膜。

72. (追加) 金属絶縁膜であって、

Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、主としてM-Nを含み、前記金属絶縁膜内にM-Oが分散して含まれている、金属絶縁膜。

73. (追加) 金属絶縁膜であって、

25



MをA 1 、B および I n の内の少なくとも 1 種類の金属元素とし、N を窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも 1 つのM - N 膜と少なくとも 1 つのM - O 膜とを含む金属絶縁膜。

5 74. (追加) 金属絶縁膜であって、

MをA1、BおよびInの内の少なくとも1種類の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とが交互に少なくとも2層以上積層された金属絶縁膜。

10 75. (追加) 金属絶縁膜の製造方法であって、

第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、前配第1強磁性膜と前配第2強磁性膜との 間に配置される前記金属絶縁膜において、

前記金属絶縁膜は少なくとも窒化物を含み、

窒素雰囲気中において所定の金属を窒化させることにより窒化物を形成する第 1の工程と、

前記室化物を、酸素雰囲気中において酸化させる第2の工程と、

を包含する、金属絶縁膜の製造方法。

76. (追加) 金属絶縁膜の製造方法であって、

20 第1強磁性膜と、第2強磁性膜と、前配第1強磁性膜と前配第2強磁性膜との 間に配置される前記金属絶縁膜において、

前記金属絶縁膜は、Mを所定の金属元素とし、Nを窒素元素とし、Oを酸素元素とするとき、少なくとも1つのM-N膜と少なくとも1つのM-O膜とを含み、前記少なくとも1つのM-N膜を、窒素雰囲気中において前記金属元素を窒化させることにより形成する第1の工程と、

前記少なくとも1つのM-〇膜を、酸素雰囲気中において前記金属元素を酸化



させることにより形成する第2の工程と、 を包含する、金属絶縁膜の製造方法。



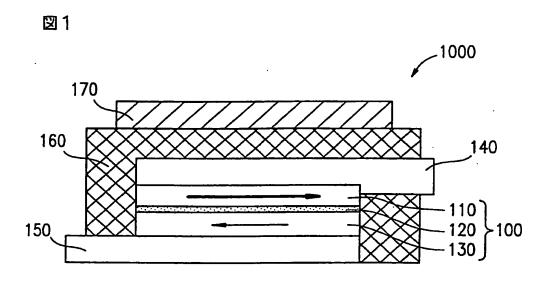
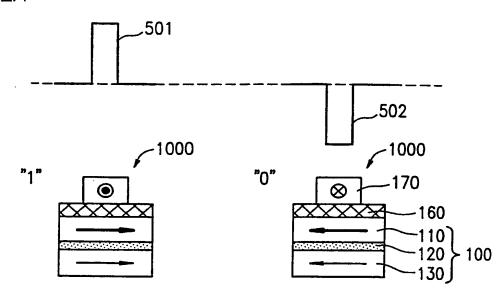
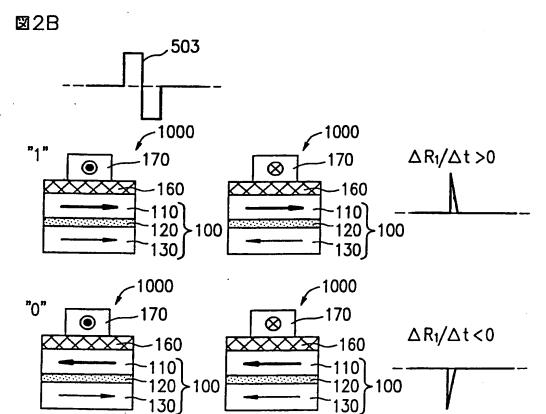
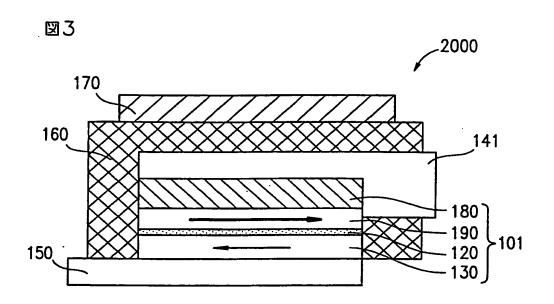
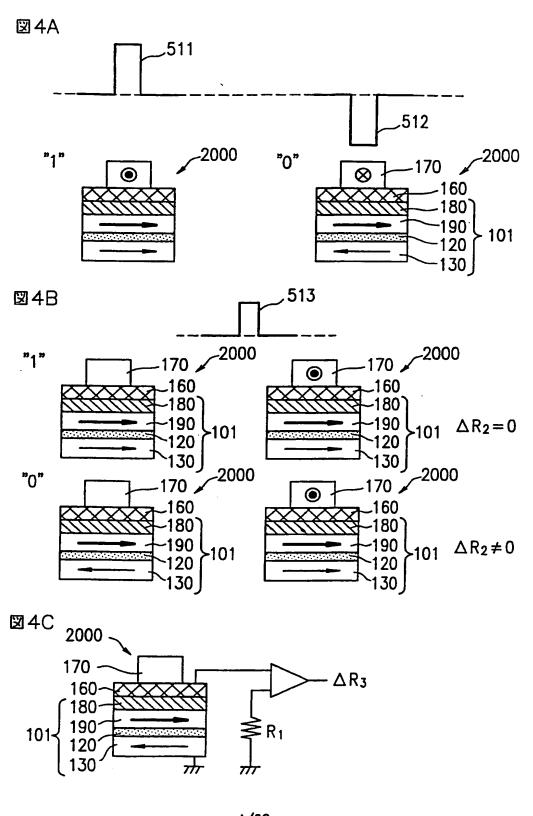


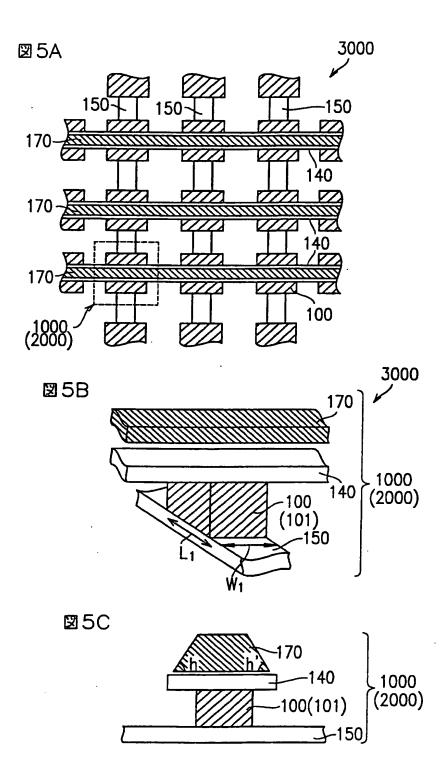
図2A





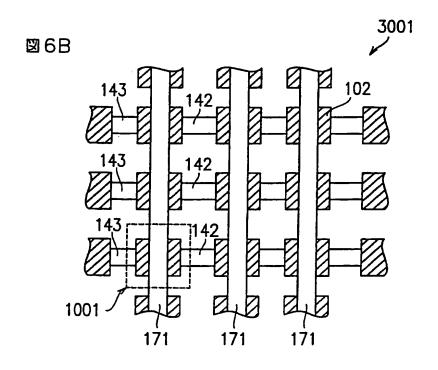






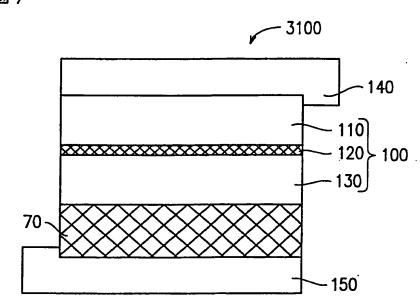


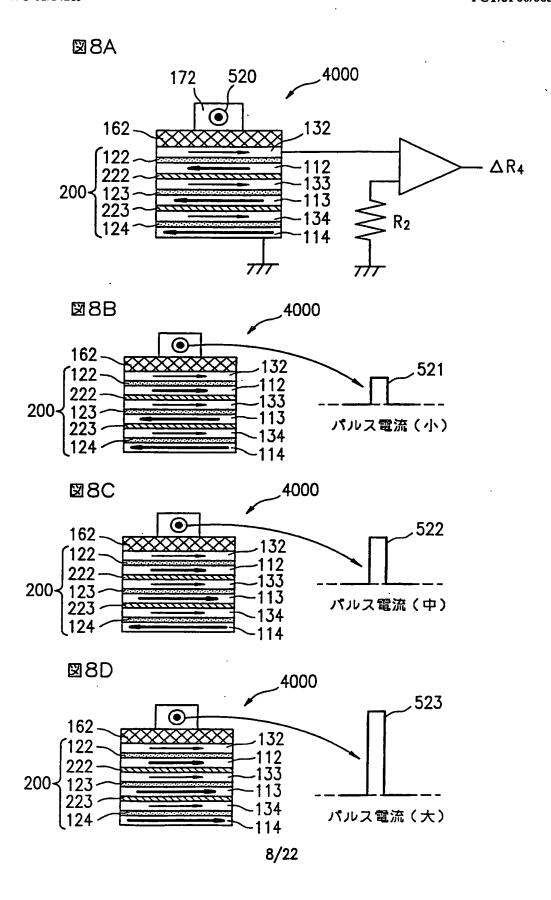
171 161-142 143 143



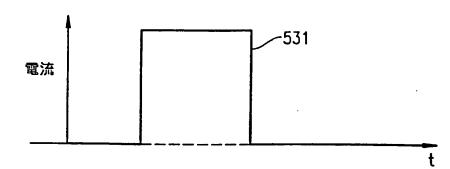




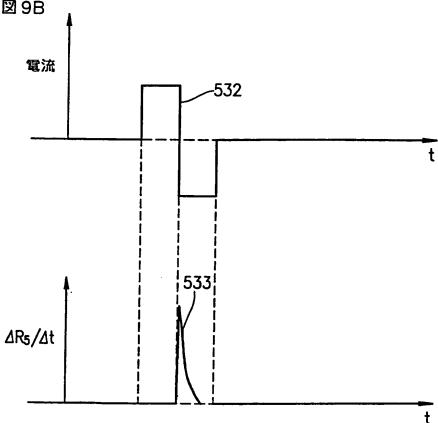












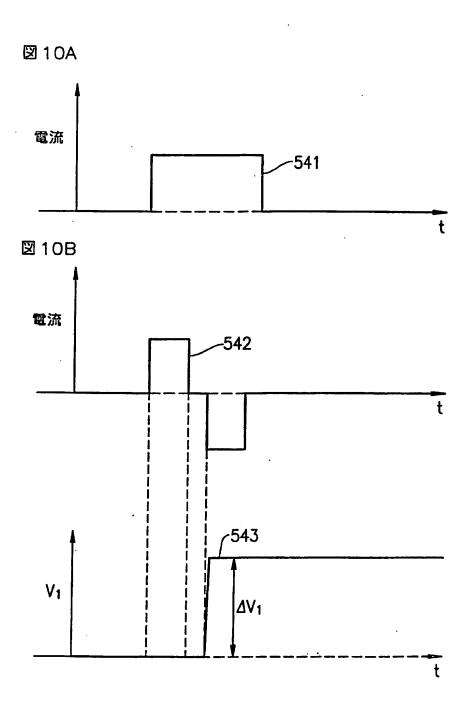
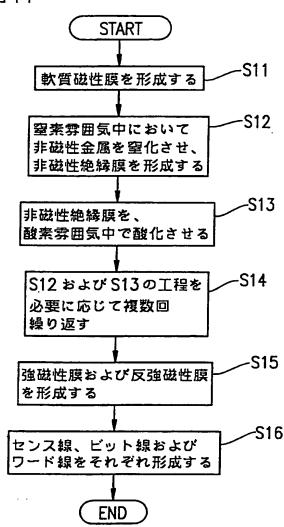


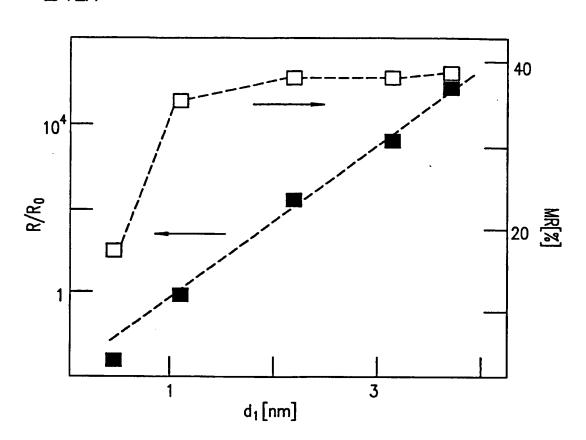


図11

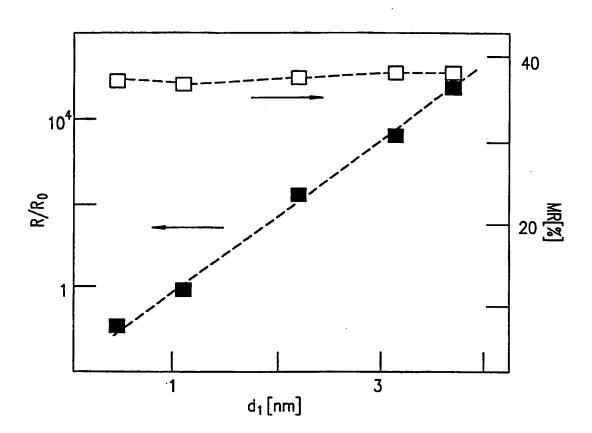




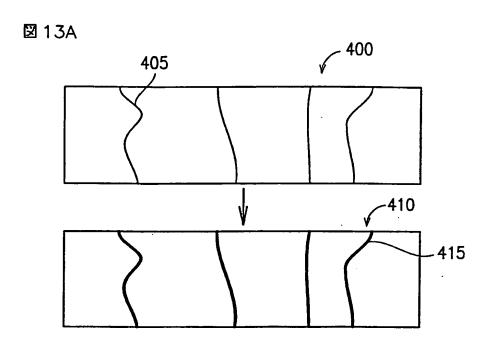












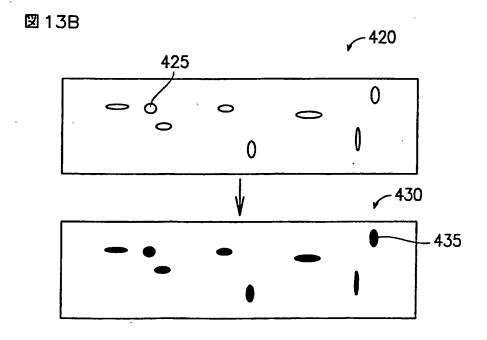
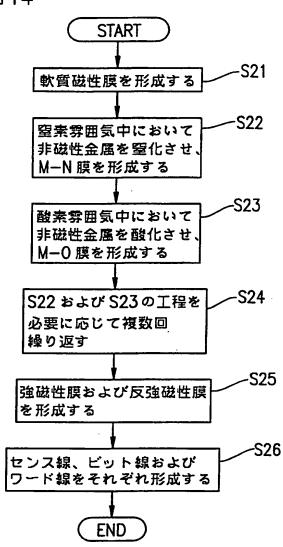
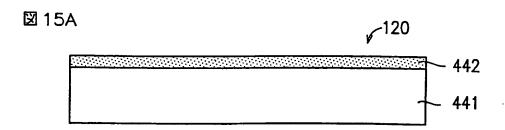


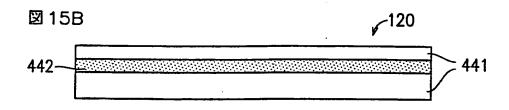


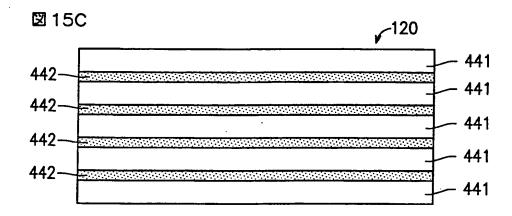
図14



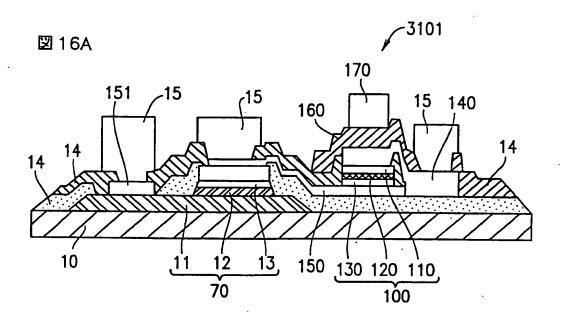












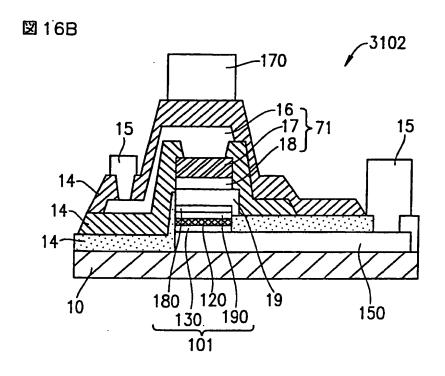
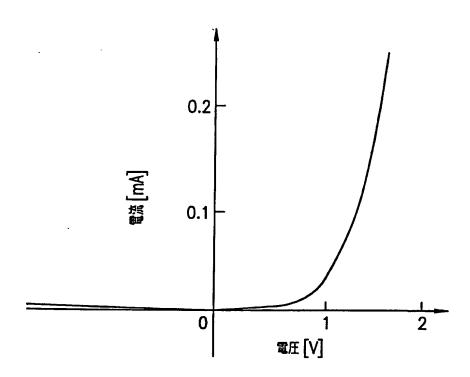
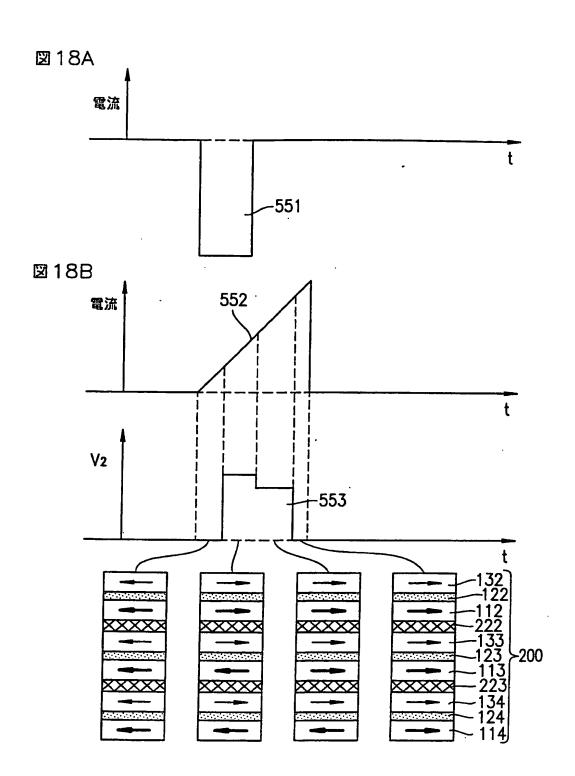
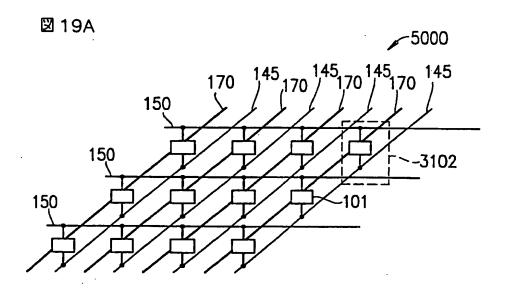


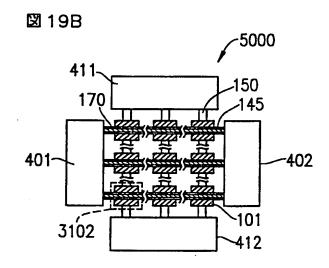
図 17

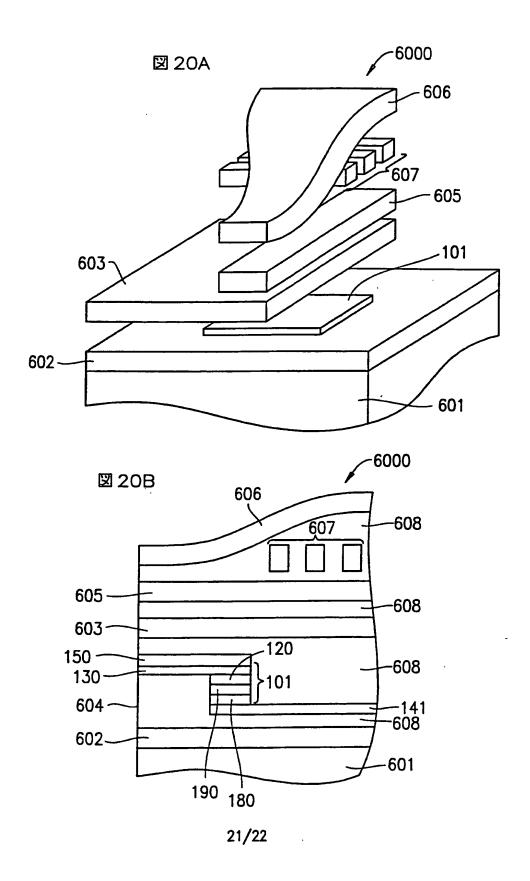




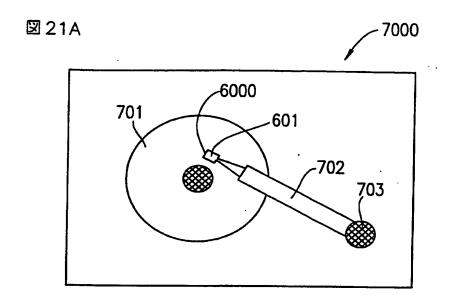


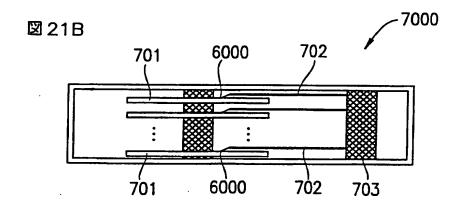














PCT/JP00/06587

	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L43/08, 43/12		
Int.	Cl ⁷ Gl1Cl1/15		
Int.	Cl ⁷ H01L27/105 International Patent Classification (IPC) or to both national	ional classification and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do	cumentation searched (classification system followed b	y classification symbols)	
Int.			
Int.	C1 ⁷ H01L27/105		
Documentati	on searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included to Toroku Jitsuyo Shinan K	oho 1994-2001
Koka	Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic de	ata base consulted during the international search (name	e of data base and, where practicable, sear	rch terms used)
JICS	T FILE		
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 97/39488, A1 (MASSACHUSETTS I)	NSTITUTE OF TECHNOLOGY),	1,6,7,11,28,40
	23 October, 1997 (23.10.97),		,43,44,48
	Full text; Fig. 1 & JP, 2000-508834, A& US, 58353	314, A	
	& EP, 894342, A1		
х	EP, 844679, A1 (SHIMADZU CORPOR	ATION),	1,28,
	27 May, 1998 (27.05.98),		40
!	Full text; Fig. 4 & WO, 97/45883, A1 & US, 60776	518, A	
	& KR, 99036013, A	•	
х	JP, 6-73526, A (Toshiba Corpora	ition),	65,66,68,69
.,	15 March, 1994 (15.03.94), Full text; Fig. 1 (Family: no	ne)	67,70
Y			1,6,7,28,40,43
P,X	EP, 959475, A2 (CANON KABUSHIKI 24 November, 1999 (24.11.99),	(KAISHA),	,44
	Full text; Figs. 1 to 2		
	& JP, 2000-187976, A& US, 61046	632, A	
	· 		
Furthe	or documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
Specia	Leategories of cited documents:	"I" later document published after the inte- priority date and not in conflict with the	rnational filing date or ne application but cited to
l conside	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	understand the principle or theory und	lerlying the invention
date	"E" earlier document but published on or after the international filing date "A" document of particular felevance, the channel involve an invo		red to involve an inventive
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other "Y" document of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the document is taken alone.		claimed invention cannot be	
special	l reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combined with one or more other sucl	documents, such
document referring to an oral disclosure, use, exhibition of other means "P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family		family	
than the priority date claimed			rch report
Date of the	actual completion of the international search January, 2001 (16.01.01)	23 January, 2001 (2)	3.01.01)
Name and r	nailing address of the ISA/	Authorized officer	
Japanese Patent Office			
Facsimile No.		Telephone No.	



International application No.
PCT/JP00/06587

	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages US, 5448515, A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA),	1-65
A	05 September, 1995 (05.09.95), Full text; Fig. 2 & JP, 6-302184, A	
A	Z. Wang, Y. Nakamura "Quarternary giant magnetoresistance random access memory", Vol.79, No.8(1996) pp.6639-6641	29-39



International application No.

PCT/JP00/06587

	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inte	rnational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
ı. 🗀	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. 🔲	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
	ernational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
co oi fi ma ai	The inventions of claims 1-64 relate to a magnetoresistance effect device omprising a nonmagnetic film containing a nitride, while the inventions of claims 65-70 generally relate to a method for producing a metal insulating ilm containing a nitride, the application of which is not limited to a agnetoresistance effect device. Therefore these groups of inventions are not united into one invention nor so linked as to form a single general aventive concept.
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

			
Int. Int.	はする分野の分類(国際特許分類(IPC)) Cl' H01L43/08,43/12 Cl' G11C11/15 Cl' H01L27/105	,	
			
B. 調査を行 調査を行った最	inた分野 h小限資料(国際特許分類(IPC))		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Int.	Cl' H01L43/08, 43/12		
	Cl' G11C11/15 Cl' H01L27/105	<u>.</u>	
	・の資料で調査を行った分野に含まれるもの 採用新案公報 1922-1996年		
日本国公	開実用新客公報 1971-2001年		
	録実用新案公報		
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) JICST科学技術文献ファイル			
 C 関連する	と認められる文献		
引用文献の	こめのうれる文献		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する		請求の範囲の番号
- 1	WO, 97/39488, A1 (MA	SSACHUSETTS INSTITUTE OF TEC	1 = , - , - ,
	HNOLOGY) 23.10月.1997 (23.1	0 0 7)	11, 28,
	23. 10月. 1997 (23. 1 全文, 第1図	0. 97)	40, 43, 44, 48
1	& JP, 2000-508834,	. А	44, 46
	& US, 5835314, A &		
37	T.D. 0.4.4.6.5.0		
	EP, 844679, A1 (SHIMAD) 27. 5月. 1998 (27. 05.		1, 28,
	21. 3月. 1998 (<i>21</i> . 05. 全文, 第4図	. 98)	4 0
X C欄の続き	こも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	川紙を参照。
* 引用文献の		の日の後に公表された文献	
IA」特に関連の もの	のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表 出願と矛盾するものではなく、	
「E」国際出願日	日前の出願または特許であるが、国際出願日	の理解のために引用するもの	光明の原理文は理論
以後に公認	表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、	
日若しくに	長に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 は他の特別な理由を確立するために引用する	の新規性又は進歩性がないと考え 「Y」特に関連のある文献であって、	
文献(理由	由を付す)	上の文献との、当業者にとって	自明である組合せに
・O」ロ頭による 「P」国際出願日	5開示、使用、展示等に言及する文献 目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	よって進歩性がないと考えられる 「&」同一パテントファミリー文献	るもの
国際調査を完了し	16.01.01	国際調査報告の発送日 23.01.	01
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官(権限のある職員)	4M 9353
日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915		粟野正明	
	千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3462





C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*		関連する 請求の範囲の番号
	& WO, 97/45883, A1& US, 6077618, A & KR, 99036013, A	DH-7K-67#43220-07#8F-77
X • X	JP, 6-73526, A (株式会社東芝) 15.3月.1994 (15.03.94) 全文,第1図 (ファミリーなし)	65, 66, 68, 69 67, 70
P, X	EP, 959475, A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24. 11月. 1999 (24. 11. 99) 全文, 第1-2図 & JP, 2000-187976, A & US, 610463 2, A	1, 6, 7, 28, 40, 43, 44
A .	US, 5448515, A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISH A) 5.9月.1995 (05.09.95) 全文, 第2図 & JP, 6-302184, A	1-65
	Z. Wang, Y. Nakamura "Quarternary giant magnetoresistance rand om access memory", Vol. 79, No. 8 (1996) P. 6639-6641	29-39



第Ⅰ相	W 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見(第1ページの2の続き)
法第8	3条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作 なかった。
1.] 請求の範囲は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、
2.] 請求の範囲は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.] 請求の範囲は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に 従って記載されていない。
第Ⅱ欄	発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの3の続き)
次に	述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
一点	日求の範囲1-64は、非磁性膜に窒化物を含む磁気抵抗効果素子に関するものであるが、 方、請求の範囲65-70は、磁気抵抗効果素子に用いるとは限らない、窒化物を含む金 絶縁膜の製造方法一般に関するものであり、これらは、一の発明であるとも、単一の一般 発明概念の形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。
1. X	出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求 の範囲について作成した。
2.	追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追 加調査手数料の納付を求めなかった。
з. 🗌	出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4 . []	出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
追加調査	E手数料の異議の申立てに関する注意 ・ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
	追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。